(19) H本国等許庁 (J P)

(12) 公表特許公報(A)

(11)特許出願公表發号

特表2000-507892 (P2000-507892A)

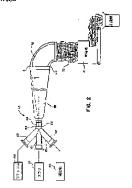
(43)公表日 平成12年6月27日(2000.6.27)

(51) Int.CL*	識別記号	F1 f=	ロー、(参考)
B 2 9 B 15/04		B29B 15/04	
7/30		7/30	
C08C 1/14		C 0 8 C 1/14	
C 0 8 J 3/20	CEQ	C08J 3/20 CEQA	
C 0 8 L 21/00		C 0 8 L 21/00	
	審査補求	未翻求 予備審查翻求 冇 (全174頁)	最終点に続く
(21) 州蝦番号 特徴率9 - 535526 (71) 州銀人 キャポット コーポレイション			,
(86) (22) 出版日	平成9年3月25日(1997.3.25)	アメリカ合衆国, マサチューセ	ッツ
(85) 物积文提出日	平成10年10月1日(1998.10.1)	02109 1806, ポストン, スティ	/ L አጉ
(86) 国際出版番号	PCT/US97/05276	J }- 75	
(87)回際公開番号	WO97/36724	(72) 発明者 チュン, ビン	
(87)団際公開日	平成9年10月9日(1997.10.9)	アメリカ合衆区、ニューハンブ	シャー
(31) 優先權主張祭号	08/625, 163	08068, オシュア, ディアコン	ドライブ
(32) 優先日	平成8年4月1日(1996.4.1)	12	
(33) 優先權主張国	米国 (US)	(72)発明者 マブリー, メリンダ エイ.	
(31)優先權主張番号	60/020, 479	アメリカ合衆国、マサチューセ	ッツ
(32) 優先日	平成8年6月13日(1996.6.13)	02167、ニュートン、アルゴケル	ノン ロー
(33)優先和主張国	米国 (US)	F 65	
		(74)代理人 弁理士 石田 敬 (外4名)	
		i	最終貞に続く

(54) 【空明の名称】 新規なエラストマー複合体、その製法および駐間

(57) 【整約】

混合ゾーンから凝固ゴムゾーンを通っで反応装置の排出 端部まで半拘束流の形の混合物を連続的に形成するべく 凝固ゴム反応装置の混合ゾーンに微粒子を充てん材とエ ラストマーラテックスの液体流が供給される。新しい連 綾流方法及び後世により、エラストマー複合体が製造さ れる。該微粒子方でん材液体は、排出端部に至る前に数 粒子がてん材でエラストマーを実質的に完全に凝固する べく充分活発にエラストマーラテックス流体を巻込むた めジェットストリームを形成するような形で、混合ゾー ンに対し高圧下で供給される。酸又は塩溶液などに対す る露星が関与する疑固段階を必要とせずに、効率の高い 有効なエラストマー探けが達成される。新規なエラスト マー複合体が製造される。かかる新規なエラストマー複 合体は、硬化させても又はさせなくてもよく、充てん材 の選択、エラストマー、充て心材投入レベル及びマクロ 分数といったこれまで達成されたことのない材料特性を 組合わせるものである。



【特許請求の範門】

エラストマー複合体を製造する方法において;

混合ゾーンから排出端部まで延びる細長い説同ゴムゾーンを情成する疑問 ゴム反応装置の該混合ゾーンに対し、エラストマーラテックスを含む第1の流体 の連繋流を供給する段階:

エラストマーラテックスと混合物を形成するべく凝固ゴム反応装置の混合 ゾーンに対し加圧下で、微粒子光で人材を含む第2の流体の連続流を供給する設 啓を含み、該混合物が排出輸酵はで連続流として終行し、微粒子先てん材がエラ ストマーラテックスを擬固させるのに有効であり、混合ゾーン内での該第1の流 体と該第2の流体の混合が、排出端部に全る前に微粒子充てん材でエラストマー ラテックスを実質的に完全に瞬間させるのに充分をほご精力的なものでありこさ らに

一級国ゴム反応装置の排出端部からエラストマー複合体の実質的連続流を排出する段階;

を含んで成る方法。

- 2. 第2の流体が、秒速100~800フィートでノズルを通して混合ゾーンに供給 される、請求項目と記載のエラストマー複合体製造方法。
- 3. 第1の流体が、砂速12フィート未満で混合プーン内に連続的に供給される 詐欺項2に計場のエラストマー複合体製造方法。
- 4. エラストマーラテックスが天然ゴムラテックスであり、微粒子充てん材が カーボンブラックである請求項」に記載のエラストマー複合体製造方法。
- 5. 混合ゾーンに補助流体を供給する段階をさらに含んで成り、補助流体が混合物と実質的に反応性変もたない、請求項目に記載の

エラストマー複合体製造方法。

- 6. 補助流体が空気である請求項5に記載のエラストマー複合体製造方法。
- 7. 凝固ゴムゾーンが、混合ゾーンから排出端部への方向に漸進的に増大する 断面積を有する。 請求項目に記載のエラストマー複合体製造方法。
 - 8. 微粒子充てん材がエラストマー中に分散したエラストマー複合体を調製す

る連続流方法において

- A) (1) 藻岡ゴム反応装置の流入端部で混合ゾーンに対しエラストマーラテックス流体を連絡的に供給すると同時に、
- (11) 混合ゾーン内に連続ジェットとして微粒子充でた材法体を供給すること により機能子充てた材流体中にエラストマーラテックス流体を巻込むこと、 によって、流入端部から排山端部まで漸進的に増大する断面積を伴って延びる 1 つの細式い疑問ゴムゾーンを形成する疑問ゴム反応装置の中で加圧下で、混合さ れたエラストマーラテックスと微粒子充てた材の半海東連続を樹立する砂片;及 で
- B) 段階A(1)及びA(II)に従った流体流の供給と同時にエラストマー複合体小球の実質的に一定の流量を疑問ゴム反応装置の排出端部から排出する段階:
- を含んで成る方法。
- 9. エラストマーラテックスの凝固は、それが凝固ける反応装置の排出器部から排出されるにつれてエラストマー複合体小球の中で実質的に完全になる。請求 項8に記載の実験流エラストマー複合体製造方法。
- 10. 混合ゾーンと活動的連絡状態にある流入ボートを有するホモジナイザ内の 液体中の複数子分で入材の高エネルギー分散により。

機能子充てた材流体を調製する段階をさらに含んで成る、請求項8に記載の連続 流エラストマー複合体製造方法。

- 11. 液体エラストマーが、秒速100~800フィートでノズルを通して混合ゾーン 内に供給される.請求項8に記載の連続流エラストマー複合体製造方法。
- ノズルを通る液体スラリーの速度が秒速200~500フィートである 赤水項11 に記載の連続流エラストマー複合体製造がた。
- 13. エラストマーラテックスを提合ゾーンに供給する前にエラストマー内に少 甲の添加物を予備混合する段階をさらに含んで成る、請求項8と記載の連続流エ ラストマー複合体製造方法。
 - 14. 微粒子充てん材流体が、水性カーボンブラック分散である清求項8に記載

の連続流ニラストマー複合体製造方法。

15. 微粒了充てた材流体には、ケイ素処理されたカーボンブラック、ヒュームドシラカ、沈降シリカ及びそれらのいずれかの混合物が含まれる、請求項8に記載の連続流ニラストマー権全体製造方法。

16. ニラストマーラテックス流体が、基本的に天然ゴムラテックスで構成されている。 高泉項8に記載の連続流エラストマー複合体製造方法。

17. 大然ゴムラテックスが大然ゴムラテックス濃縮物である、請求項16に記載 の連続流にラストマー複合体製造方法。

18. 天然ゴムラテックスがフィールドラテックスである請求項16に記載の連続 流エラストマー複合体製造方法。

19. ニラストマーラチックス流体及び微粒子充でん材流体と同時に添加物流体 を別々に混合ゾーンに対し連続的に供給することによって、半拘束流の中に添加 物を混合する段階をさらに含んで成る、満求項8に記載の連続流ニラストマー複 合体製造方法。

20. 添加物が、オゾン労化防止剤、酸化防止剤、可塑剤、加工助剤、糖脂、糖 燃剂、エキステンダ油、潤滑剤及びそれらのいずれかの混合物の中から選ばれる 、満求項8に記載の理輸流エラストマー複合体製造方法。

21. 加圧ガス混合ゾーン内に行人される段階をさらに含んで成る請求項8に記載の連続流ニラストマー複合体製造方法。

22. 加圧ガスが別々に混合ゾーン内に注入される請求項21に記載の連続流ニラストマー複合体製造方法。

23. 加圧対スが、微粒子充てん材流体と合わせてノズルを通して混合ゾーン内 に注入される請求項21に記載の連続流にラストマー複合体製造方法。

24. 段階A (11) が、多重ノズルを通して連続的に混合ザーンに微粒子充てん 対流体の多重流れを供給することを含んでいる、請求損名に記載の連続流エラス トマー複合体製造が法。

25. 段階A(1)及びA(ii)と同時に、混合プーンに対し少なくとも1つの エラストマーラテックス流体の補助的流れを供給することをさらに含んで成る道 求所8に記載の連続流エラストマー複合体製造方法。

26. 乾燥機を通して、凝固ゴム反応装置の排由端部から受け取ったエラストマー複合体の小球を乾燥させる段階をさらに含んで成る、清水項8に記載の連続流エラストマー複合体製造方法。

27. 乾燥限階の後、エラストマー複合体を25~75ボンドの量だけ順次圧縮する ことによりエラストマー複合体をベールにする段階をさらに含んで成る額水項26 に記載の連絡銃エラストマー複合体製造方法。

28. エラストマーラテックス流体が10psig未満の圧力下で供給され、微粒ご允 でん材流体が少なくとも75psigの圧力下で供給される

請求項8に記載の連続流ニラストマー複合体製造方法。

29. 天然ゴムラテックスをカーボンブラックで製粘させることによりゴムマス ターバッチを製造する連続流方法において、

- A) (i) 凝固ゴム反応装置の流入電準で混合ゾーンに対し連続的に天然ゴムラテックスの液体流を供給すると同時に;
- (11)液体スラリーを連続的ジェットとして混合ゾーン内に供給することによりカーボンブラックの液体スラリー内に連続して犬然ゴムラテックスを巻込むこと;

によって流入端部から開放排出端部まで漸進的に増大する断面積を作って全体と して管状の凝固ゴムゾーンを形成する凝固ゴム反応装置内で混合された大然ゴム ラチックスとカーボンブラックの半拘束連続流を樹立する段階:及び

8)同時に、疑問ゴム反応装置の排出電部からゴムマスターバッチ小球を排出する段階。

を含んで成る方法。

30. 天然ゴム中に組かく分散したカーボンブラック、ケイ素処理されたカーボンブラック、ヒュームドシリカ、油洋シリカ及びそれらの混合物の中から選択された微量で充てん材を含んで成る、連続流エラストマー複合体製造力において、

ホモジナイザ内での水性液体中の微粒子充てん材の高エネルギー分散により微粒子充てん材流体を調視する段階;及び

- (主)機両ゴム反応装置の流入端部と密封された流動的連絡状態で混合へ ッドにより構成されかつ凝固ゴムゾーンと同軸的に延びている混合ゾーンに対し 連続的に秒速10フィート未満で天然ゴムラテックスの液体流を供給すると同時に
- (11)疑問ゴムゾーンと実質的に同軸の供給管を通して疑問ゴムゾーンの流入 導部の方向で混合ゾーン内に微粒子充てん材流体を投

射することによって微粒子充てん材流体の中に連絡的に大燃コムラテックスを巻込む(ここで、微粒子充てん材流体に秒速200~500フィートで供給管から退出する)こと、

によって、流入端部から排出端部まで新進的に増大する断面積を作って全体と して管状の顧問ゴムゾーンを形成する顧問ゴム反応装置内で、混合された天然ゴ ムラテックスと微粒了允でん材の平拘束連続流を樹立する段階;

織粒子充てん材による天然ごムラテックスの凝固が実質的に完全であるマスターバッテ小球を凝固ゴム反応装置の排出端部から同時にかつ連続的に排出する段階;及び

少なくとも1つの花葉像内で裏面ゴム反応表記から排作されたマスターバ フチ小球を叩きにかつ連続的に乾燥しペレット化する段階; を含んで成る方法。

31. 微粒子充て入材がエラストマー中に分散したエラストマー複合体を製造するための装置において、

混合ゾーン及び骸ゾーンから排口端部まで延びる組長い機固ゴムゾーンを 構成する海両ゴム反応装置;

混合ゾーンに連続的にエラストマーラテックス流体を供給するためのラテックス供給手段:及び

エラストマーラテックス流体が混合ゾーンから凝雨ゴムゾーンの排出端部 まで進行している状態で1つの混合物を形成するべく混合ゾーン内に連続ジェッ トとして微粒了充てた材流体を供給するための充てた材供給下没を含んで成り、 混合ゾーンと排出温湿の間の距離が、排出端深に至る前のエラストマーラテック スの実質的に完全な整断を可能にするのに充分なものである法置。

32. 充てん材供給手段が、ノズルを通して混合ゾーンに対し秒速

100~600フィートで微粒子充て人材流体を連続的に供給するためのものである 、流求項31に記載のエラストマー複合体を製造するための装置。

33. ラテックス供給手段が、砂速8フィート未満で混合ゾーン内に連続的にエラストマーラテックス流体を供給するためのものである、結求項32に記載のエラストマー複合体製造装置。

34. 元でん材供給手段が、少なくとも「平方インチ(ゲージ)あたり75ポンド の圧力ドで混合ゾーンに連結的に無粒子充てん材流体を供給するためのものである、請求項31に記載のエラストマー複合体製造装置。

35. ラテックス供給手段が、1平方インデあたり12ボンド未満の圧力下で混合 ゾーン内に連続的にエラストマーラテックス流体を供給するためのものである、 清末項34に記載のエラストマー複合体製造装置。

36. 混合ゾーンに対し加土液体の付加的流れを同時に供給するための補助供給 手段をきらに含んで成る補求項31に記載のエラストマー複合体製造装置。

37. 加圧流体が空気である、請求項36に記載のエラストマー複合体製造装置。

38. 激団にムゾーンが混合ゾーンと排出端部の間に漸進的に消大する断面積を 有している、請求項31に記収のエラストマー複合体製造装置。

39. 微粒子充てた材がエラストマー内に分散したエラストマー複合体の連続流 製造用効質において、

流入端部から採山端部に向かって漸進的に増大する断面積を伴って延びる 細長い静岡ゴムゾーンを形成する韓国ゴム東京装置:

凝固ゴム反応装置の流入端部で混合ゾーンに連続的にエラス

トマーラテックス流体を供給するための手段:及び

排用端部に向かって凝固ゴムゾーン内の混合されたエラストマーラテック ス及び微粒子充てん材の半角東流を作り出し、排出端部に至る前に微粒子充てん 材でのエラストマーラテックスの実質的凝固を達成するよう充分活発に混合ゾー ン内に微粒子充てん材流体を供給するための手段、 を含んで成る装置。

40. 微粒子充てん材がエラストマー中に分散したエラストマー複合体を製造するための装置において、

流入端部から排出端部まで漸進的に増大する断面積を伴って延びる細長い 海周ゴムゾーンを形成する海周ゴム反応装置;

緩周ゴム反応装置の流入端部で混合ゾーンに連続的にエラストマーラテックス流体を供給するための手段: 及び

機粒子充てん材流体と共に混合物の中にエラストマーラテックス流体を巻 込み、混合物が排出端部に到着する前に微粒子充てん材でエラストマーラテック スを完全に疑問させるのに有効な圧力ドで微粒子充てん材流体の連続ジェットを 混合ゾーンに供給するための手段;

を含んで成る装置。

- 41. 混合ゾーンが混合ヘッド内にあり、細良い疑同ゴムゾーンと実質的に同軸 である、満求項40に記載のエラストマー複合体の連続流製造用装置。
- 42. 混合ヘッドが凝固ゴムゾーンエキステンダに対し密封されている、請求項 41に非威のエラストマー複合体連続流製造用装置。
- 43. 微粒子充てん材流体を供給するための手段が、凝固はムゾーンに向かって 開放したスラリーノズル先端部まで混合ゾーンと実質的に同軸的に延びる第1の 供給管を含んでいる請求項42に記載のエ

ラストマー複合体連続流製造圧装置。

44. 混合ヘッドが、流人ポートから環園ゴムゾーンに向かって延びる鰻門 ゴムゾーンと実質的に同軸の第1の供給流路を形成し;

第1の供給流路内で同輔的に延びている第1の供給管が流入ボートにおい で混合ヘッドと流入密封シールを形成する;

清求項43に記載のエラストマー複合体運輸流製造用装置。

45. 第1の供給管が流入ポートからスラリーノズル先端部まで延び、スラリー ノズル先端部のすぐ上がにある第1の供給管内の一定直径のランドがその直径の 少なくとも3倍の軸刃向寸法を有している、請求項44に記載のエラストマー複合 体連続流動選用装置。

46. ニラストマーラテックス流体を供給するための手段には、混合ゾーンから 離れた第2の流人ボートから混合ゾーンとの接合部まで延びる、第1の供給流路 に対し30°~90°の角度で混合ヘッドにより形成された第2の供給流路か含まれ ている前以第44に記載のエラストマー複合体連転流製造用装置。

47. 混合ゾーンの直ぐ下流の凝固ゴムゾーンの断面薄が第1の供給管の断面積 の2倍以上である請求項45に記載のエラストマー複合体連続演製造用装置。

48. 混合ゾーンの直ぐ下流の幾回:ゴムゾーンの断面積が、第1の供給管の断面 積の約4~8倍である薪京項47に記載のエラストマー複合体連続流製造圧装置。

49. 混合ハッドが、混合ソーンから離れた流人ポートから混合ソーンとの接合 部まで延びる、第1の供給流路に対し30°~90°の角度を成す少なくとも1つの 付加的供給流路を形成している、清求項45に記載のエラストマー複合体連続流製 適用装置。

50. 流入端部から排出端部金で延びる凝固ゴムゾーンの少なくと

も第1の部分が、円形新面と中心支手方向軸を有し、該円形断面は、中心長手方向軸に対し0度以上25度未満の全体的角度を成してサイズを増大していく、請求項40に記載のエラストマー複合体連続流製造用装置。

51. 凝雨ゴムゾーンの断面積が、排車端部に向かって連続的に増入する、請求 項40に記載のエラストマー複合体連結流製造用装置。

52. 凝固ゴムゾーンの断面積が、流入端部から排口端部に向かって段階的に消 大する、結束項50に引展のエラストマー複合体連結流製造用装置。

海田ゴムゾーンの前記第1の部分が、

実質的に一定の直径Diをもち、流入端部から排出端部まで、Diの少なく とも3倍である長さLiだけ延びる第1の区分:及び

直前の区分の断面積の少なくとも2倍の実質的に一定の断面積及びその断 国直径の少なくとも3倍の長さを各々有している多数の付加的区分; を含んでいる。議長項51に記載のエラストマー複合体連続演製造用装置。 54. 第1の区分の長さ1.1がその直径D1の約12~18倍である、請求項53に記載のエラストマー複合体連結流製造用装置。

55. 流入端部から排出端部まで延びる疑問ごムゾーンが、円形断面を有し、排 出端部に向かって段階的にサイズを増大し、しかも

ノズルの断面直径の5~8倍に等しい実質的に一定の断面直径D1、断面 積A1及びD1の12~18倍の長さ1.1を有する流入器部で始まる第1の区分;

実質的に一定の断面直径D2, A1の約2倍の断面積A2及びD2の約3~7倍の長さL2を有する、第1の区分に対して形を

揃えた連結部分から排出端部に向かって延びる第2の区分、

実質的に一定の断面が径Da、A2の約2倍の断面積Aa、及びDaの約3~ 7倍の長さ1.aを有する、第2の区分に対して形を揃えた連結部分から排出端部 に向かって延びる第3の区分:及び

実質的に一定の断面直径D4, A3の約2倍の断面積A4、及びD4の約3~ 7倍の良さL4を有する、第3の区分に対して形を揃えた連結部分から排出場部 に向かって延びる第4の区分;

を有する、浦求項54に記載のエラストマー複合体連続流製造用装置。

56. 凝雨ぶムゾーンの射出端部からエラストマー複合体を収容しこれを多重収 容率位のいずれかまで選択的に通過させるためのダイバータをさらに含んで成る 請求項40に記載のエラストマー複合体連続流気が出物器。

57. ダイバータには、疑問ゴム反応装置の非用端深に取付けられた第1の岩部 と多重収容部位のいずれかまで移動可能な第2の端部を有する可とうと導行が含まれている請求項56に記載のエラストマー複合体連載流製造用装置。

58. 微粒子充てた材流体を供給するための手段には、75psigよりも大きい前記 圧力を発生させるための圧送手段が含まれ、エラストマーラテックス流体を供給 するための手段には、10psig未満のエラストマーラテックス流体圧力を発生させ るための保持用タンク及び供給ラインが含まれている、請求項56に記載のエラストマー複合体連続語製造用要置。

59. 微粒子充てん材流体が、担体液の中にカーボンブラックを含むカーボンブ

ラックスラリーであり、該流体を混合ゾーンに供給するための手段と流動的連絡 状態にあるカーボンブラックスラリー調製手段をさらに含み、

混合物流体を排出するための排出ボートを有する、カーボンブラックとキッコヤ液の精性混合物のための混合用タンク:

混合用タンクの排出ボートと流動的連絡状態にある取入れボート及び分散 流体を排出するための山口ボートを有する、分散流体を形成するべくキャリヤ液 申集カーボンブラックを分散させるためのココイドミカ:及び

コロイドミルの排山ボートと流動的連絡状態にある入口ボート及び、混合 ゾーンに対し微粒子充てん材流体を供給するための手段までカーボンブラックス ラリーを移送するための流山ボートを有する、カーボンブラックスラリーを形成 するべくキャリヤ液中にカーボンブラックをより細かく分散するためのホモジナ イザ:

を含んで成る情求項40に記載のエラストマー複合体連続流製造用装置。

60. 微粒子充てん材が、

温合ゾーンから排出端部まで延びる細長い凝固するゾーンを構成する機団 ゴム反応装置の整混合ゾーンに対し、エラストマーラテックスを含む第1の流体 の運動流を供給すること;

エラストマーラテックスと混合物を形成するべく場所ゴム反応支置の混合 ゾーンに対し加止下で、微粒子充て人材を含む第2の流体の連続流を供給するこ と(ここで成混合物は排出場節まで連続流として移行し、機和子充て人材はエラ ストマーラテックスを提問させるのに有効であり、混合ゾーン内での骸第1の流 体と該第2の流体の混合は、排出場節に至る前に微粒子充てん材でエラストマー ラテックスを実質的に完全に振困させるのに充分なほど活発なものである):及 び

※周ゴム反応装置の排出端部からエラストマー複合体の実質的連続流を排出すること;

によって分散させられた、エラストマーを含むエラストマー複合体。

- 61. A) (1)疑問ゴム反応装置の流入端部で混合プーンに対しニラストマーラデックス流体を連続的に供給すると同時に、
- (11)混合ゾーン内に連続ジェットとして微粒子充てん材液体を供給すること により微粒了充てた材流体中にエラストマーラテックス流体を巻込むこと。
- によって、流入端部から排出端部まで漸進的に増入する断面積を伴って延びる 1 つの細長い凝固ゴムゾーンを形成する凝固ゴム反応装置の中で加圧下で、混合されたエラストマーラテックスと微粒子充てん材の半角束連続流を樹立する段階; 及び
- 8) 段階A(1)及びA(II)に従った流体の流れの供給と同時にエラストマーマスターバッチ小球の実質的に一定の流量を凝固ゴム反応装置の排出端部から 排消する段階;

を含む連続流方法によって形成される、エラストマー中に細かく分散した微粒子 充てん材を含んで成るエラストマー複合体。

- 62. A) (i) 凝固ゴム反応装置の流入端半で混合ゾーンに対し連続的に大照ゴムラテックスの液体流を供給すると同時に、
- (11)液体スラリーを連続ジェットとして混合ゾーン内に供給することによりカーボンブラックの液体スラリー内に連続して天然ゴムラチックスを巻込むこと。

によって、流人端部から開放排出端部点で漸進的に消大する所面積を伴って全体 として管状の疑問ゴムゾーンを形成する疑問ゴム反応装置内で混合された大烈ゴ ムラチックスとカーボンブラックの半拘束退鉄流を樹立する段階: 及び

B)同時に、疑問ゴム反応装置の排出電率からエラストマー複合体小球を排出する段階。

を含んで成る連続流方法によって形成されるエラストマー複合体。

- 63. ホモジナイザ内での水性液体中の微粒子充てん材の高ニネルギー分散 により微粒子充てた材流体を調製する段階:及び
- (i)凝固ゴムゾーンエキステンダと密封されて流動的連絡状態で混合へ ッドにより構成されかつ凝固ゴムゾーンと同軸的に延びている混合ゾーンに対し

連続的に秒速10フィート未満で大然ゴムラテックスの液体の流れを供給するのと 同時に、

(11) 疑問ゴムゾーンと実質的に同輔の供給管を通して混合ゾーン内に競粒子充でた材流体を供給することによって機粒子充でた材流体の中に連続的に天然ゴムラテックスを巻込む(ここで微粒子充てた材流体は秒速200~500フィートで供給管から退出する)ことによって、混合ゾーン及び該混合ゾーンから排出端部まで漸進的に増大する断面積を伴って全体として管状の疑問ゴムゾーンを形成する 凝固ゴム反応製造内で混合された天然ゴムラテックスと微粒子充でん材の半拘束連絡流を積むする段階;

機粒子充てた材による大然ゴムラテックスの機固が実質的に完全であるエ ラストマー複合体の小板を凝固ゴム反応装置の排出端部から同時にかつ連続的に 排出する取精:及び

- 緩固ゴム反応装置から掛出された小球を同時にかつ連続的に乾燥してベレット化する段階;

を含んで成る連続流方法により形成されたエラストマー複合体。

64. ニラストマー中に分散した微粒子充てん材を含むニラストマー複合体において、エラストマー複合体中の微粒子充てん材のマクロ分散D(%)が、0.2% 未満の未分散面積である。エラストマー複合体。

65. 微粒子充てた材がカーボンブラック、ヒュームドシリカ、ケイ素コーディングされたカーボンブラック。ケイ素処則されたカー

ボンブラック、ヒュームドシリカ、沈降シリカ又はそれらのいずれかの混合物である、清求項64に記載のエラストマー複合体。

66. エラストマーが天然ゴム、天然ゴムの塩素化誘導体又は、ブタジエン、ス チンン、イソプレン、イソプチレン、アルキル基がC1~C3アルキルである3 、3 ジアルキル 1、3 ブタジニン、アクリロニトリル、エチンン又はプロ ピレンの単独垂合体、共重合体又は三成分共重合体である、清減項64に記載のエ ラストマー複合体。

67. ニラストマー中に分散した少なくとも30phrの微粒子充てん材を含むニラ

ストマー複合体において、微粒子充てた材がカーボンブラック、ケイ素コーティングされたカーボンブラック、シリコン処理されたカーボンブラック、ヒュームドシリカ、沈降シリカ又はそれらのいずれかの混合物の中から選択され、エラストマーが、天然ゴム、ブタジエン、ステレン、イソプレン、イソプチンン、アルキル基がC1~C3アルキルである3、3 ジアルキル 1、3 ブタジエン、アクリロニトリル、エチレンスはプロピレンの単独重合体、共重合体又は二成分取合体の中から選択され、ニラストマー複合体中の微粒子充てん材のマクロ分数D(%)が0.2%未満の未分散面積である、エラストマー複合体。

68. オゾン労化防止剂、酸化防止剂、可塑剂、加工助剤、機能、紫燃剂、エキステンダオイル、潤滑剂及びそれらのいずれかの混合物の中から選ばれる少なくとも1つの添加物をさらに含んで成る、満収項67に記載のエラストマー複合体。

69. マクロ分散D(%)が0.1%未満の未分質面積である請求項67に記載のエラストマー複合体。

70. 0.3%以下のマクロ分散り(%)を有する、ストラクチャーと表面積の 比DBPA: CTABが1.2未満の30~75phrのカーボンブラッ

クと天然ゴムを含んで成るエラストマー複合体。

71. カーボンブラックのストラクチャーと表面積の比DBPA: CTABが1.0未満である。 請求項70に記載のエラストマー複字体。

72. 天然ゴム中に分散したカーボンブラックを含んで成るエラストマー複合体 において、エラストマー複合体中のカーボンブラックのマクロ分散D(%)が0. 2%未満の未分散面積であるエラストマー複合体。

73. 10ミクロン以上の大きさの欠陥についてのよう飲面積の百分率として制定 されるエラストマー複合体中のカーボンブラックのマクロ分散D(%)が0.1% 未満である、流水角72に記載のエラストマー複合体。

74. ニテストマー複合体が示加確であり、エラストマー複合体の間。。」(正量 平均) が少なくとも0.45×10°である、流来4672に記載のエラストマー複合体。

- 75. カーボンブラックの表面積CTMが45より大きい、清求項72に記載のエラストマー複合体。

77. 0~20phrのエキステンダ油をさらに含んで成る、請求項72に記載のエラストマー複合体。

78. 犬鷲ゴムの中に分散したカーボンブラックを含むニラストマー複合体において、カーボンブラックか図8の領域1の構造及び表面積特性を有し、図10中のライン101より下の面積内の4階。1 及びマクコ分散り(%)を有するエラストマー複合体。

79. 天然ゴムの中に分散したカーボンブラックを含むニラストマー複合体において、カーボンブラックが図8の領域日のストラクテャー及び表面積特性を有し、図目のライン日より下の面積内のMas。

」及びマクロ分散り(%)を有するエラストマー複合体。

80. 大然ゴムの中に分散したカーボンブラックを含む二ラストマー複合体において、カーボンブラックが図8の領域IIIのストラクデャー及び表面積特性を有し、図12中のライン121より下の面積内のMM。I及びマクロ分散D(%)を有するエラストマー複合体。

81. 天然ゴム45から250未満までのCTAB表面積をもつ30~75phrのカーボンブラック及び0~20phrのユキステンダ油を含むエラストマー複合体において、

- (i) MNsei≤0.45×10⁶のこき、D(%)≦0.2%
- (ii) 0.45×1061 < MWsol < 1.1×106のとき、

|log(D)≤|log(0.2)-2.0×(MMsol 0.45×10*) ×10⁻* といったような、天然ゴム中のカーボンブラックのマクロ分散D(%)を有する エラストマー複合体。

82. 大然ゴム、45~250のCTABな両科及びCTABが65以上250未満である場合に11 0未満のDBPA (cc/100g) そしてCTABが45から65未満である場合に80-1.6(CTAB 45)未満のDBPAのストラクチャ、をもつ30~75phrのカーボンブラック、及び10 ~20phrのニキステンダ油を含むエラストマー複合体において、

(i) MWs at が0.7×106未満であるとき、D(%)

- (ii) 0.7×10⁶1 < MWs at < 1.1×10⁶ であるとき、
- |log (D) ≤log 1.0-2.5×(網s) □ 0.7×10°) ×10-6 という大器ゴム中のカーボンブラックのマクロ分散D (%) をも行するエラスト マー複合体。
- 83. 犬然ゴム、110から80-1.6 (CTAB 45) 未満までのDBPAストラクチャー及 び65以上250未満のCTAB表面積を有する30~70phrのカーボンブラック及び、0~20phrのエキステンダ油を含むエラストマー複合体において、
 - (1) MVs at が0.35×100未満であるとき、D<0.3%、
 - (11) 0.35×106 < MWs o 1 < 1.1×106 であるとき、
- | log (1)) < log×(0.3)-2.8(MM。) -0.35×10*)×10-4 という天然ゴム中のカーボンブラックのマクロ分散D(%) を有するニラストマー接合体。
- 84. 犬鷲ゴム、及び80-1.6(CTAB 45)から160までのDBPAストラクチャー(cc/100g) 及び45以上90未満のCTAB表前頼を有する40~70phrのカーボンブラック及び、0~20phrのエキステンダ釉を含むエラストマー複合体において、
 - (i) MNs et が0.35×100未満であるとき、D(%)<0.1%、
 - (ii) 0.3×106<MWs at < 1.1×106であるとき、
- |log (D) <|log(0.1)-2.0× (MMser 0.30×10°) ×10°6 という犬然ゴム中のカーボンブラックのマクロ分散D (%) を有するエラストマー複合体。
- 85. 天然ゴム、30~70phr のSTBRLINGや6740カーボンブラック及び0~20phrのエキステンダ制を含むエラストマー複合体において、
 - (1) MN at が0.3×106 未満であるとき。D (%) ≤0.1%
 - (11) 0.3×106 < MMs at < 1.1×106 であるとき、
- |log (D) < log(0.1) 2.0 × (Miso) 0.3 × 10⁶ × 10⁻⁶ という天然ゴム中のカーボンブラックのマクロ分散D (%) を有するエラストマー接合体。
 - 86. 天然ゴム、30~70phrのN234カーボンブラック及び ()~20phrのエキステン

ダ油を含むエラストマー複合体において、

- (1) MWs at が0.35×10⁶ 未満であるとき、D(%)<0.3%
- (ii) 0.35×106<MWsor<1.1×106であるとき、
- $log(D) < log(0.3) 2.8 \times (MW_{SOI} 0.35 \times 10^{6}) \times 10^{-6}$

という天然ゴム中のカーボンブラックのマクロ分散D(%)を有するエラストマー複合体。

- 87. 火然ゴム、30~70phrのN110カーボンブラック及び()~20phrのエキステン ダ油を含むニラストマー複合体において、
 - (1) MWs at が0.35×106 未満であるとき、D(%)<0.5%
 - (ii) 0.35×106<Mkssi<1.1×106であるとき、
 - $\log~(1)) < \log(0.5) 2.5 \times (\text{MWs}_{\text{sol}} 0.35 \times 10^6) \times 10^{-6}$

という天然ゴム中のカーボンプラックのマクロ分散D(%)を有するエラストマ 一複合体。

- 88. 天然ゴム、30~70phrのN326カーボンブラック及び0~20phrのエキステンダ油を含むエラストマー複合体において、
 - (i) MNs ar (重量平均) が0.7×106 未満であるとき、D(%) <1.0%
 - (ii) 0.7×106<MWse1<1.1×106であるとき、
- log (D) <log(1.0) = 2.5× (Misso 0.7×10°) ×10°° という天然ゴム中のカーボンブラックのマクロ分散い(%)を有するエラストマ 一選合体。
- 89. 天然ゴム、30~70phr の BLACK PEARL® 800カーボンブラッ ク及びO~20phrのエキステンダ細を含むエラストマー複合体において、
 - (主) MBs a が0.65×100未満であるとき、D(%)<1.5%
 - (11) 0.65×106 < MWs o 1 < 1.1×106 であるとき、
- log (D) <log(1, 5)+2, 5× (Mmso) −0.65×10°) ×10°° という天然ゴム中のカーボンブラックのマクロ分散D(%) を有するエラストマ 一複合体。
 - 90. 天然ゴム、30~70phr の REGAL® 660カーボンブラック及び

0~20phrのニキステンダ油を含むエラストマー複合体において、

- (i) MNs at が0.6×106 未満であるとき、D (%) <1.0%
- (ii) 0.6×10⁶ < MWs at < 1.1×10⁶ であるとき、
- log (D) <log(1.0)+2.5× (MM_e) 0.6×10°) ×10°° という天然ゴム中のカーボンブラックのマクロ分散D (%) を有するエラストマ 一複合体。
- 91. 天然ゴム、30~70ph: の RBGAL* 250カーボンブラック及び 0~20phrのニキステンダ油を含むエラストマー複合体において、
 - (i) MWs o iが0.6×106 未満であるとき、D(%)<1.0%
 - (ii) 0.6×10⁶ < MN_{5 o I} < 1.1×10⁶ であるとき、
- log (D) <log(1.0) = 2.5× (MMso) 0.6×10°) ×10~° という天然ゴム中のカーボンプラックのマクロ分散(D) (%) を有するエラストマ 一海合体。
- 92. 天然ゴム、30~70phrのN330カーボンブラック及び 0~20phrのエキステン ダ油を含むニラストマー複合体において、
 - (i) MWs at が0.6×106未満であるとき、D(%)<1.0%
 - (ii) 0.6×106<MWse1<1.1×106であるとき、
- log (D) <log(1.0)-2.5×(MMso) 0.6×10⁶)×10⁻⁶ という天然ゴム中のカーボンブラックのマクロ分散い(%)を有するエラストマ 一複合体、
- 93. 天然ゴム、30~70phrのN351カーボンブラック及び 0~20phrのエキステン ダ油を含むエラストマー複合体において、
 - (主) MNs at が0.55×106未満であるとき、D(%)
 - (11) 0.55×106 < MWsol < 1.1×106 であるとき、
- | log (D) < log(0.3) = 2.0× (MM₅₀₁ = 0.55×10°) ×10°° という天然ゴム中のカーボンブラックのマクロ分散D(%) を有するエラストマー複合体。
 - 94. 天然ゴム、カーボンブラックとシリカの配合物を含む30~70

phrの微粒子充てん材及び 0~20phrのエキステンダ油を含むエラストマー複合体 において、

- (i) MWs or が0.5×106 未満であるとき、D(%)<0.8%
- (ii) 0.5×106 < MNs et < 1.1×106 であるとき、
- log (D) <log(0.8)-2.2×(IIII)。 0.5×10⁶)×10⁻⁶ という天然ゴム中の微粒子垂合体のマクロ分散D(%)を有するエラストマー複合体。
- 95. 微粒子充てん材が少なくとも約60%のカーボンブラックを含んで成る、消 求項94に記載のエラストマー複合体。
- 96. 天然ゴル、30~70phrのケイ素処理されたカーボンブラック及び()~20phr のエキステンダ油を含むエラストマー複合体において、
 - (1) MPs o が 0.4×106 未満であるとき、D (%) <1.0%
 - (ii) 0.4×106 < MWs at < 1.1×106 であるとき、
 - $\log (D) < \log(1.0) 2.0 \times (MN_{sol} 0.4 \times 10^{6}) \times 10^{-6}$
- という天然ゴム中のケイ素処理されたカーボンブラックのマクロ分散 D (%)を 有するエラストマー複合体。
- 97. 犬然ゴム中に分散したカーボンブラックを含む加騰ゴムにおいて、エラス トマー複合体中のカーボンブラックのマクロ分散D(%)が0.2%未満である加 様ゴム。
- 98. エラストマー複合体中のカーボンブラックのマクロ分散D(%)が0.1% 未満である、浦求項97に記載の加硫ゴム。
 - 99. 清求項60~98のいずれか上項に記載の硬化エラストマー複合体。
 - 100. 請求項99に記載の硬化エラストマー複合体を含むタイヤトレッド。
 - 101. 清永頃99に記載の硬化エラストマー複合体を含むタイヤサブ

トンッド。

- 102. 請求項99に記載のエラストマー複合体を含むタイヤ川のワイヤスキム。
- 103. 請求項99に記載のエラストマー複合体を含むタイヤディドウォール。

- 104. 請求項99に記載のエラストマー複合体を含む更生タイヤ用クッションゴム。
- 105. 請求項99に記載のエラストマー複合体を含むエンジンマウントのゴム部品。
 - 106. 請求項99に記載のエラストマー複合体を含むタンクトラック。
 - 107. 請求項99に記載のエラストマー複合体を含む採鉱ベルト。
- 108. 請求項99に記載のエラストマー複合体を含むハイドロマウントのゴム部品。
 - 109. 清求項99に記載のエラストマー複合体を含むプリッジ軸受。
 - 110. 請求項99に記載のエラストマー複合体を含む地震免损装置。
- 111. ASTM D3629-94に従って漢定した無要生長速度が、1,20cm/100万テイクルである講求項60~98のいずれか1項に記載の硬化エラストマー複合体。
- 112. ASTM D3629-94に従って測定した集製生長速度が、1.20cm/100万サイクルである加端され、
- 113. 混合ゾーンから非出端常まで延びる網長い幾何ばムゾーンを構成する爰可はA反応装置の該混合ゾーンに対し、エラストマーラティクスを含む第1の流体法を供給する段階;

エラストマーラテックスと混合物を形成するべく凝固ゴム反応装置の混合 プーンに対し加圧下で 葡萄子弁でた材を含む第2の溶体液を供給する段階:

を含み、該混合物が排出端部まで微短了允で人材がエラストマーラテックスを凝固させるのに有効であり、混合ゾーン内での骸第1の積体と骸第2の流体の混合が、排出端部に年名前に微粒了允で人材でエラストマーラテックスを実質的に完全に影闘させるのに示分なほど近発なものであり、さらに

※周ゴム反応契置の排出端部からエラストマー複合体流を打出する段階: を含んで成る、エラストマー複合体製造方法。

【発明の詳細な説明】

新規なエラストマー複合体、その製法および装置

技術分野

本発明は、エラストマー複合体を製造するための新規な方法及び装置、ならび にかかる方法及び装置を用いて製造された新規なニラストマー複合体に関する。 より詳細には、木発明は、エラストマー内に細かく分散された微粒子充て人材の エラストマーマスターパッチ、例えば硬化剤を含まないマスターパッチ制成物、 硬化剤を帯びたベース組成物といった、天然コム中に細かく分散したカーボンブ ラック微粒子充て人材のエラストマー複合体を製造するための連続流力法及び装 図及びかかるマスターパッチ新成物で形成されたゴム材料及び製品に関する。

背景技術

微粒子充て人材がさまざまな合成エラストマー、大然ゴム又はエラストマー配合物のいずれかの中に分散されているエラストマー組成物から、商業的な価値のある数多くの製品が形成されている。例えば、カーボンブラックは、大然ゴム及びその他のエラストマーの中で補強剤として広く川いられている。マスターパッチ、すなわち充て人材、エラストマー及びエキステンダ油といったさまざまな任意の添加物の予備混合物を製造することが一般的になっている。カーボンブラックマスターパッチは、単位重量あたりの表面積と同時に「ストラクチャー」の面でも変動する市販のさまざまなグレードのカーボンブラックを川いて測製される。商業的に普楽なる数多く

の製品が、大然ゴム中に分散したカーボンブラックの簡粒子充てん材のかかるエラストマー組成物で形成されている。かかる製品には、例えば、トンッド部分、サイドウォール、ワイヤスキム及びカーカスのために異なるエラストマー組成物が使用できる申両タイヤが含まれる。その他の製品としては、例えば、エンジンマウントブッシング、コンベヤベルト、ワイバーなどがある。現在利用可能な材料及び製造技術を利用して広範な性能特性を達成することが可能であるものの、業界で法、改良された特性をもつにラストマー組成物を開発し現行の製造技術のコスト及び複雑性を低減させる必要性が良い間存在し続けている。特に、例えば、例えば、例えば、例えば、例えば、例えば、例えば、例えば、の場合を表

、マクロ分散レベル、すなわちエラストマー内のカーボンブラック又はその他の だてた材の分散の均等性が性能特性に著しく影響を及ぼし得ることがわかっている。カーボンブラック又はその他のだてた材を犬然ゴム又はその他のエラストマーと(例えばバンブリーミキサーなどの中で)強く混合することによって調製されるエラストマー相応物にとっては、マクロ分散を増大させるために、より長時間の又はより強い混合が必要となり、その結果、エネルギーコスト、製造時間及びそれに類する不都合がもたらされる。表面積及びストラクチャー上の或る種の特性をもつカーボンブラック充てん材については、一定の複合を超える分散は、助知の記合装置及び技術を用いた場合不可能又は育業的に実施不能であった。さらに、このような長時間の又はより強力な混合は、その分予量を減少させることによって天然ゴムを労化させ、仕上ったエラストマー化合物を或る種の利用分野にとって望ましくないものにしてしまう。

エラストマー料成物の性能特性を操作する目的で、より大きいか又はより小さ いストラクチャー又は表面積をもつカーボンブラックを利用するというのは周知 のことである。より大きい表面積及びよ

り小さいストラクチャーをもつカーボンブラックが亀裂生長耐性及びカットをチップ強度ならびに、一般的に摩託退抗及びその他の性能特性を改善するものであることがわかっている。しかしながら商業的に利用可能な混合技術は、天然ゴムを受容できないほど定外化させることなくエラストマー全体を通してのカーボンブラックのすぐれた分散均等性を達成することができなかった。実際、45phr~75phrといった大器ゴム中の標準的カーボンブラック投入レベル及び0phr~10phr~2いったオイル投入レベル、110cc/100g未満のDBPAのカーボンブラック、特に約45m²/g~65m²/g以上の表面積(CTAB)をもつカーボンブラックといった低ストラクチャーカーボンブラックについては、持続時間及び強度レベルとは無関係に、約1%未満の未分散カーボンブラック(以下に記述するとおりマクロ分散として測定されるもの)を有する化合物を達成することは不可能であった。その上、上述のとおり、現在広く商業的に用いられているエネル半消費量がきわめて高い動力を必ず混合方法では、かかるカーボンブラックを分散させるのに必要

なエラストマーの素練りの結果、天然ゴムエラストマーの重合体鎖の酸断レベルが、受容できないほどになる。その結果得られる天然ゴムの分予量減少は、数多くの産業的利用分野にとって望ましくないものである。例えばタイヤトレッド内での使用にあたっては、分予量の低下によって、タイヤのいわゆる転がり抵抗の望ましくない増大がひき起こされることがわかっている。

さらに、理論的な分析からは、より大きい表面及びより小さいストラクチャーをもつカーボンブラックを用いたエラストマー組成物の或る種の性能特性の質ましい改善が示されているものの、既知の物理的ミリング又はその他の素練りプロセスを用いて、大然ゴムの分子量が充分に保存されると同時にカーボンブラックの満足のいく

マクロ分散レベルが造成されているようなエラストマー組成物を得ることは不可能であった。一般に、例えば、カーボンブラックのエラストマー補強特性がカーボンブラックの粒度の減少に伴って増大することが発見されてきた。しかしながら、極めて細かいカーボンブラックは、予想された物性の改善が達成されない異常な条件に選擇することがわかっている。これは、少なくこも一部には、従来のエラストマー配合方法がエラストマー組合体を不適当に破断させることなく天然ゴム中にカーボンブラックを適切に分散させることができないことに原因があると考えられている。従って、このようなカーボンブラックの場合は、結果的にカーボンブラックと大器ゴム間の相互の自然の現和力を充分に活用することができなかった。

大然ゴム化合物内のカーボンブラックの優れた分散は、一時期、良質で一貫性のある製品性能を達成するための最も重要な目的の1つと認識されていたため、ゴム中の分散の質を評価するための手順の開発に多大な努力が解注されてきた。開発された方法としては、例えば、カボット分散図及びさまざまな可能解析手順が含まれる。分散の質は、達成された記含状態として定義づけることができる。カーボンブラックの理想的な分散は、カーボンブラックの集集(又はベンット)が(分散型混合により達成されるように)複集体に分解され、(分配型混合によって達成されるように)

ック凝集体の表面はゴムマトリクスにより完全に浸潤化されている(通常取り込 みと呼ばれる)ような状態である。

負別なマクロ分散に往々に関係づけされるご人業界の一般的な問題点は、次の 4つの主要なカテゴリに分類できる:すなわち、裏品性能、表面欠新、外観及び 分散効率である。引張り強さ、疲労寿命及び摩剌抵抗といったカーボンブラック 含石ゴム製剤の機能的性能

及び耐久性は、マクロ分散の質により実質的に影響される。未分散カーボンプラックは同様に、可視的欠陥を含めて、完成した製品上に表面欠陥をひき起こす可能性がある。表面欠陥の存在を除去することは、薄い成形部品では機能上の両方により、又押山し成形された形材においては美観上及び機能上の両方の理由から非常に重要である。

Kontron Electronik GmbH (ドイツ、ミュンペン)から人手可能なIBAS Compa ct型画像解析装置といった市販の画像解析装置を用いて、カーボンブラック又はその他の充てん材のマクロ分散を測定することができる。一般にゴム産業において用いられる定量的マクロ分散テストにおいて、臨界的カットオフサイズは10ミクロンである。ライズが約10ミクロンより入ぎい欠陥は、標準的に、未分散カーボンブラック又はその他の充てん材ならびに、複葉的及び機能的の両方の作能に影響を及ぼしうるあらゆる粗粒子又はその他の汚染物質で耐成されている。かくして、マクロ分散の測定には、画像解析手類を用いて検査された単位面積またりのかかる欠陥の合計面積によって、サイズが10ミクロンより大きい(ミクロトーム、押出し又はカッティングにより生成された)表面上の欠陥を測定することが関係している。マクロ分散り(紫)は、以下の通りに評価される。

未分散面積% (%) =
$$\frac{1}{Am} \sum_{i=1}^{n} Ni \frac{\|Di^2\|}{4}$$

なお式中、Am三検査された標本合計表面積

NiーサイズDiの欠陥の数

Diー欠陥の面積と同じ面積をもつ円の直径(等価円半径)

m=画像の数

未硬化火燃コム火はその他の適切なエラストマーの中のカーボンブラック火は その他の充てん材のマクロ分散は、カットされた表面

標本の画像解析を用いて評価できる。標準的には、画像解析のためカット表面の。 任意法護根された光学画像が5~10個とられる。数値的る過模術を用いて、好ま しくは、ナイフの傷などが除去される。かくしてカット表面解析は、天然ばム化 合物内部のカーボンブラック分散の質に関する情報を提供する。特定的には、末 分散面積の百分率(%)が、カーボンブラックのマクロ分散の質を表わす。マク 口分散の質が劣化するにつれて、未分散面積の百分率は増大する。従って、未分 散面積の百分率を減少させることによって、分散の質を改善することができる。 上述の通り、混合作業は、混合効率及びマクロ分散に対し直接的な影響を有する 。一般は、混合時間を長くし、混合をより強いものにすることによって、エラス トマー、例えば天然ゴムマスターバッチ内により良いカーボンブラックマクロ分 散が達成される。しかしながら残念なことに、より長くより強力な混合によりさ らに優れたマクロ分散を達成すると、カーボンブラックが分散させられているエ ラストマーは劣化する。このことは、機械的/熱的劣化をさわめて受けやすいだ 然ゴムの場合は特に問題が大きい。バンブリーミキサーといった既知の混合技術 及び装置を使用したより長時間でより強力な混合は、ゴムマスターバッチ組成物 の分子量を減少させる。かくして、天然ゴム中のカーボンブラックのマクロ分散 の改善は、それに対応してゴムの分子量が一般に望ましくないほどに減少してい く状態で達成されることがわかっている。

や式混合技術に加えて、撹拌された樹園タンクに連続的にラテックス及びカー ボンプラックスラリを供給することが知られている。このような「混式 技術な 般に、SBRといったような合成ニラストマーと共に用いられる。機圏タンクは 、標準的に約2.5~4の四をもつ塩又は水性又は酸性溶液といった海園剤を含ん でいる。ラテ

ックス及びカーボンブラックスランは、湿潤クラムと呼ばれる小さなビーズの形 になるよう、凝固タンク内で混合、凝固される。クラムと動材強は、標準的には 振動式揺動ふるいなどを用いて分離される。次にクラムは、増継された第2の タンク内に投下され、ここで洗浄されて中性又は近中性研を達成する。その後ク ラムは、付加的交場動ふるい及び乾燥即營をどを受ける。この方法に対する変形 形態が、天然及び合成エラストマーの凝固について提案されてきた。本発明と同 様にCabot Corporationに譲渡されるHagopian等。に対する米国特許第4,029,633 号においては、エラストマーマスターバッチの調製のための連続的プロセスが記 述されている。カーボンブラックの水性スラリが調製され、天然又は合成エラス トマーラテックスと混合される。この混合物は、任意にさまざまな既知のクリー ミング剤のいずれかを用いるいわゆるクリーミング作業を受ける。カーボンブラ ック/ラテックス混合物のクリーミングに続いて、これは凝固段階に付される。 特定的に言うと、クリーミングされたカーボンブラック/ラテックス混合物は、 単一の凝集性の流れとして凝固液の流れのコアの中へと導かれる。クリーミング されたカーボンブラック/ラテックス混合物の間体流は、凝固に先立ち凝固液の 流れによりせん断枝び微粒子化を受けると言われ、次に幾因の完成のため節切な 反応ゾーンに移される。かかる凝固段階の後、プロセスの残りの部分は、実質的 に従来通りであり、確章生成物。しょう海。からのクラムの分離及びクラムの洗 浄之乾燥が関与する。幾分か類似の方法が、Heller等に対する米国特許節3.048。 559号に記述されている。カーボンブラックの水性スラリが、天然又は合成エラ ストマー又はラテックスの流れと連続的に配合される。2つの流れは、激しい水 の乱流及び衝撃が関与すると説明されている条件下で、混合される。上述のHago pfan等の特許の場合と同様に、カーボ

ンプラックスラリ及びエラストマーラテックスの組合せ流は、酸又は塩の凝固剤 溶液の添加によって、その後凝固させられる。

さまざまな産業において良い間、改良されたマクロ公散をもつ適切なエラスト マー中に分散した微粒子充てん材、特に例えば、天然ゴム中に分散したカーボン ブラックのニラストマー化合物に対するニーズが気在していた。 上述の通り、改 良されたマクロ分散は、それ相応に改善された美的及び機能的特性を提供するこ とができる。特に望ましいのは、天然ゴム分子量が高くなるにつれてマクロ分散 の改善が達成される、天然ゴム中にカーボンブラックが分散した新しいエラスト マー化合物である。本発明の日的は、これらの長い間求められてきたニーズの一 部又は全てを満たすことにある。

発明の開示

第1の形態に従うと、エラストマーマスターバッチを調製するための方法には、凝固ごム反応装置の混合ゾーンに、微粒子充でた材流体及びエラストマーラテックス流体を同時に供給することが関与している。緩固ゴムゾーンが混合ゾーンから延びており、好ましくは、流入端部から排山端部へと下流に向かう方向に断面積を漸進的に増大させていく。エラストマーラテックスは天然でも合成でもよく、微粒子充てた材流体は、ラテックスを凝固させるのに有効なカーボンブラック又はその他の微粒子充てた材を含む。微粒子充てん材流体は、好ましくは注入される液体の連続高速ジェットとして混合ゾーンに供給され、一方ラテックス流体体は、低速で供給される。微粒子充てん材流体の速度、洗量及び微粒子濃度は、排車端部に先立って微粒子充でた材でニラストマーラテックスを実質的に完全に適同するべく範囲するべく配回は、ブーンの少なくとも上流率分割でラックス流体の高いたん粧を使う混合板が影合物の知治をひき起こすのに充

分なものである。かくして、酸又な塩の凝固剤を利用する必要なく、好ましい実 廃形態に従って、実質的に完全を採固を達成することができる。

もう1つの実新形態に従うと、エラストマーマスターバッチを製造する連続流 方法には、護国ゴムゾーン内でエラストマーラテックスと微粒子充てん材の混合 物の半利東連続対を樹立する擬国ゴム反応装置の混合ゾーンに対しラテックス流 休及び微粒子充てん材流体を連結的かつ同時に供給することが含まれる。「虫 又は小球の形をしたエラストマーマスターバッテクラムが、凝固ゴム反応装置の 混合ゾーン内へのラテックス及び微粒子充てん材液体液の進行中の供給と同時に 、実質的な一定流として過声ゴム反応装置の排出端部から排出される。特に、凝 岡ゴム反応装置の排出端罪におけるブラグ型流及び大気圧又は近大気圧条件は、 直ちに又にひきつづきさらなる処理段階を行なうためといったようにエラストマーマスターバッチ製品の制御及び収集を容易にする上できわめて有利である。 製資産機に従うと、好ましくは低圧の実質的に積層タイプのフロー条件で前記 採用ゴム反応装置の混合プーンにこうストマーラテックス統体を供給するための 手段が提供され、又上述のとおりのニラストマーラテックスを登込が混合ゾーン から下流に向って流れる混合物が疑問ゴム反応装置の排山端部に達する前に提問 を達成するのに充分な速度又は運動エネルギーのジェットを作り出すのに充分な 圧力下で混合プーンに微粒子充てん材流体を同時に供給するための手段が提供さ れている。以下で詳述するいくつかの好ましい実施形態に従うと、ニラストマー ラチックス流体を供給するための手段及び微粒子充てん材流体を供給するための 手段は各々、類回ゴムゾーンを構成する実質的に管状の部材と一体化した混合へ ッド内の供給高野を含んでいてよい。混合ゾーンを、該混合ヘッド内のかかる供

総流路の接合部に具備することができる。いくつかの好ましい実施形態に従うと、混合ゾーンは単に凝固ゴムゾーンの同性延良部分である。凝固ゴム反応装置の断面積の漸進的増加は、いくつかの好ましい実施形態において連結的であり、その他の好ましい実施形態においては段階的である。さらに、凝固ゴム反応装置には、以下できらに詳述する通り、その排出端部にダイバータ (diverter) といった任意の特長を具備することもできる。エラストマーマスターバッチの連続流製造のための本書で開示される装置の付加的な任意の及び好きしい特良については、以下の詳細な原則の中で論示する。

さらにもう1つの形態に従うと、以上で関示された方法又は法問の製品として、ニラストマー複合体が提供されている。好きしい実施形実に従うと、これまで達成されたことのない、微粒子充てん材の変更(例えば例外的に高い表面積及びストラクチャーのカーボンブラック充でん材)及び/又はその他の特徴をもつ新知のエラストマー複合体が提供されている。この点に関して、ここで開示されている方法及び装置は、エラストマーの分子量の労化をほとたご又は全く作なわずに、大然ゴムといったエラストマーの中で、1.2未満さらに1未満というストラクチャー対表面積比08P: (TABをもつカーボンブラックといった成る種の充てん材についてきる、すぐれたマクロ分散を達成することができる。本業初のさら

にその他の形態に従うと、ここで開示されている方法又は装置によって製造され たエラストマー複合体から或る中間製品も、その最終製品と共に提供されている

ここで開示されている方法及び装置によると、従来の製制剤を使用しなくても 窓間を達成するのに充分であるフロー制御条件と乱流レベルでのエラストマーラ チックス及び微粒子充てん材の混合が関

与する連続流プロセスでエラストマーマスターバッチを製造することができる。 実際、ここではエラストマーと允てた材を強力に乾水素練りする必要もなく、エラス テックスノ微粒子組成物を裏団利流又はタンクに薄量させる必要もなく、エラス トマーマスターバッチクラムが達成されること、すなわち幾何したラテックスが 得られることが育業的にさわめて有利であることは、直ちに認識できるだろう。 かくして、型造りの商業的実現においては、酸性圏内溶液を用いる場合のコスト と複雑性を回避することができる。上述のHeller等の特許及びHagopian等の特許 にあるようなラテックス及び破粒子の予備混合が関与する先行技術は、付適する コスト及び廃棄物処分上の不利点を伴う通常の製団利溶液に対するラテックス/ 微粒子混合物の質量無く範囲を達成する可能性を認識さえしていない。

滋州は五反応装置の混合ゾーンに対するラデックス流体及び微粒子充て人材流体の供給車は、製団は五反応装置の排出端部において製品クラム内に進雄ラテックスも未分散充てん材もほとんどない形で高取申を達成するように、精確に剥節することができる。理論に拘るわけではないが、凝固は五周体が混合ゾーン内及び/又はその下近の凝固はメゾーン内で形成されつつあるという点を除き、この混合ゾーン内では複単相系が強立されていることがここで理解できる。微粒子のラデックス流体内への徹底的な混合及び分散及び凝固のための微粒子充てん材流体ジェットの衝撃によるラデックスの充分をည流すなわち充分に記念なせん断を達成する上で、凝固は五反応装置の混合ゾーン内への微粒子充てん材流体のきわめて高い供給速度及びラテックス流体の供給との間の速度差が有質であると考えられている。高い混合エネルギは、制御された製品送り出しと合わせて、優れた分散をもつ製品マスターバッチクラムを生み出す。超固は五法、製造後に望まし

い押品し物の形に成形される。

もう1つの形態に従うと、天然ゴムの中に分散した微粒子充てん材を含んで成 り、該充てん材のエラストマー複合体中のマクロ分散レベルが、未分散面積約0. 2%未満、好きしくは未分散面積約0.1%未満であるような新規なエラストマー海 合体が提供されている。以上の論述と一貫性をもたせるため、ここでマクロ分散 というのは、10ミクロンより大きい欠陥についての未分散面積の百分率として測 定されたカーボンブラックのマクロ分散D(%)を意味する。ここで開示されて いる天然ゴムマスターバッチ及びその他のニラストマー複合物においては、天然 ゴムの分子量すなわちゾル部分のMMGsol (重量平均) は、好ましくは少なくとも 約300,000、より好向しくは少なくとも約400,000であり、いくつかの好走しいは 施形態においては、400,000~900,000の間である。エラストマー複合体、任意に は、約() ~20phr、より好ましくは約()~10phrのニキステンダ油及び/又はカー ボンブラック充てん材と天然ゴスを混ぜ合わせる上で任意に使用するのに周知で あるようなその他の成分を含んで成る。いくつかの好ましい実施例に関連して以 下で説明するように、ここで開示されている新知のエラストマー複合体はさわめ て望ましい物理特性及び性能特性を提供することができる。従って本発明は、多 大な技術的進歩を得示している。

もう」つの形態に従うと、カーボンブラック充てん材の一定のマクロ分放ンベル、犬然ゴムの分子量、カーボンブラック投入レベル、カーボンブラック特性(表面積放びストラクチャーを含む:例えば例外的に大きい表面積放び小さいストラクチャーをもつカーボンブラック充てん材) 及び/又はその他の特性を含む、これにで得られなかった新規な物性の針合社が存在する新しいエラストマー複合体が提供されている。本発明のさまざまな形態に従って、マスターパッチ組成物 放び中間製品が、それらから形成される最終製品と具

に提供される。

本発明のさまざまな実施形態の上述の及びその他の機様及び利点については、 いくつかの好ましい実権形態についての以下の詳細な記述を誇むことによりさら に良く即解できるであろう。

図面の簡単な説明

いくつかの好きしい実施形実についての以下の論述では、添付の図面が参考と されている。なお図面中、

図1は、いくつかの好ましい実施形態に従ってエラストマーマスターバッチを 調製するための装置及び方法の機略的流れ図による例示である。

図2は、図1の観解的流れ図と一貫性ある好ましい実施形態の一部機略図を含めた立面図である。

図3は、図1の観略的流れ図と一貫性ある好ましい一変形支施形態の一部機略 図を含めた立面図である。

図4は、図3の実施形態の混合ヘッド/凝固ゴム反応装置アセンブリの、一部 断面図を含めた、宣面図である。

図5は、好ましい一変形実施形態を例示する、図4の図に対応する一部断面図 となった立面図である。

図6は、図5のライン6-6に沿って切り取られた断面図である。

図7は、好ましい一変形実施形態で使用するのに適した混合へッドの断面図で ある。

図8は、本発明に従ったいくつかのきわめて好ましいマスターバッチ組成物の 中で利用されるカーボンブラックの表面積及びストラクチャー特性(CTAB及びDB PA)を示すゲラフである。

図9~25は、エラストマー複合体により場合によって達成される

物型的特性及び性能特性における者しい改善を例示する比較用の対別標本に関するデータを作う、図8に示されたカーボンブラックを含む木発則に従って新財なエラストマー複合体のマクロ分散、天然ゴム分子量及び/又はその他の特性を示すグラフである。

図26~29は、カーボンブラックの形態学的特性すなわち、ストラクテャー(DB PA)及び表面滑(CTAB)を示し、特定の製品利力分野に適しているカーボンブラックの領域又はゾーンを(かかる形態学的特性によって)識別するグラフである

。そして、

図30及び31は、比較のための対照標本を伴う、本発明に従った新規なエラストマー海今休のマクロ分散が近極が近極になる分子量を示すグラフである。

添付図面は必ずしも一定の比例で精確に縮小されたものでないということを理解すべきである。いくつかの特良な、初示上の便宜又は明確さのため拡大又は縮小されていることがある。以下の論述において使用される方句性の指示は、相反する記述がないかぎり、又は前後関係から相反して明らかでないかぎり、図面に例示された構成要素の方向性に基づくものである。一般に、本発明の異なる実施形態に従った装置は、さまざまな配置で利用することができる。本発明の利点から見て、型通りの技術的技量を利用しかつ望ましい生産量、材料選は、使用ライクルなどといった意図された利用分野に特定の周知の要因を考慮に入れて、本発明の装置のための適切な可法及び方向性を決定することは、当業者の能力の範囲内に入るものである。1つの図面で使用されている参照番号は、同じ特長又は要素についてその他の図面でも使用され得るものである。

発明を実施するための最良の形態

ここで開示されている方法及び装置によると、従来の凝固制を使

川しなくても拠回を達成するのに充分であるフロー制御条件と見流レベルでのエラストマーラテックス及び教験子充て人材の混合が関与する連結流プロセスで、エラストマーマスターバッテを製造することができる。実際、ここではエラストマーと存て人材を強力な位式素練りする必要も又は液体ラテックス/微粒子組成物を凝固剂流又はタンクに調量させる必要もなく、エラストマーマスターバッチクラムが達成されること、すなわら起間したラテックスが得られることが商業的にきむめて有利であることは、直ちに認識できるだろう。かくして、型どおりの商業的更限においては、微性凝固溶液を用いる場合のコストと複雑性を回避することができる。上述のHeller等の特許及びHagopi an等の特許にあるようなラデックス及び微粒子の予備記令が関与する先行技術は、付随するコスト及び廃棄物処分上の不利点を作う通常の製固利溶液に対するラデックス/微粒子混合物の誘星無く表面を造成する可能性を認識さえしていない。

て、優れた分散をもつ製品マスターパッチクラムを生み出す。疑問ゴムは、製造 後に望ましい利用し物の形に成形される。

ここで開示されている新州のエラストマー複合体を製造するための方法及び装置のいくつかの好ましい実施形態について以下で輸送する。本発明のさまざまな 好ましい実施形態にさまざまな異なる充てん材及びエラストマーを利用できるも のの、本発明の方法及び装置の無様についての以下の詳細を説明の一部は、場合 によって便宜上、大然ゴム及びカーボンブラックを含むマスターバッチを製造する上でその使用をきず第1に記述している。本開示の利点から見て、数多くの代 各的な又は付加的なエラストマー、充てん材及びその他の材料を含むマスターバッチを製造するための以下の編述される作業原則に従って、ここで開示する方法 及び装置を利用することは、当業者の能力の範囲内に入るものである。要するに、ニラストマーマスターバッチを調集するためのかかる方法は、疑問ゴム反応装置の混合ザーンに対し同時にカーボンブラック又はその他の充てん材のスラリー、及び大然ゴムラテックス流体又はその他の適切なエラストマー流体を供給する ことが関与している。緩固ゴムゾーンが混合ゾーンから延び、好ましくは流入端 部から排車場節まで下流に向かう方面で断面積を増加させている。成スラリーは 大数ゴムラテックス流体が比較的低い速度で供給されるのに対して、好ましく は注入される流体の連絡高速ジェットとして混合ゾーンに供給される。充てた材 スラリの高い速度、流量及び微粒子濃度は、ラテックス流体の混合板び高いせん 断、凝固ゴムゾーンの少なくとも上流部分内での混合物の乱液をひき起こし、排 山端部に先立ってエラストマーラテックスを実質的に完全に製団させるのに充分 なものである。かくして、好ましい実施形態に従って、酸又基準の製団剤を利用 する必要体なく、実質的に完全な番周を達成することができる。こ

ラストマー複合体を製造するための好ましい連続流方法には、凝固ゴムゾーン内 プラチックスと充てん材スラリーの混合物の半拘束連続流を樹立する響間ゴム反 応装置の混合ゾーンに対しラテックス流体及び充てん材流体を連続的かつ同時に 供給することが含まれる。 山口 又は小球の形をしたエラストマー複合体クラム が、凝固ゴム反応装置の混合ゾーン内へのラテックス及びカーボンプラックスラ リーの流れの進行中の供給と回ばに、実質的な一定流として凝固ゴム反応装置の 排出端部から排出される。特に、凝固ゴム反応装置の排出端部におけるプラグ型 流及び大気圧又は近大気圧条件は、直ちに又はひきつづきさらなる処理段階を行 たっためといったようにエラストマー陶合体製品の制御及び収集を容易にする上 できわめて有利である。凝固ゴム反応装置の混合ゾーンに対する天然ゴムラテッ クス流体及びカーボンブラックスラリーの供給量は、緩固ゴム反応装置の排出端 部において製品クラム内に遊離ラテックスも未分散カーボンブラックもほとんど ない形で、高収量を達成するように、精確に調節することができる。理論に拘る わけではないが、凝固ゴム国体が混合ゾーン内及び/又はその下流の凝固ゴムゾ ーン内で形成されつつあるという点を除き、この混合ゾーン内では擬単相系が樹 立されるということがここで理解できる。微粒子のラチックス流体内への徹底的 た混合及び分散及び凝固のための微粒子充てた材流体ジェットの衝撃によるラチ ックスの充分な活流すなわち充分に活発なせん断を達成する上で、影問ゴム反応 装置の混合ゾーン内へのカーボンブラックスラリーのきわめて高い供給速度及び 天然ゴムラテックス流体の供給との速度差が有意であると考えられている。高い 混合エネルギは、制御された製品送り出しと合わせて、優れたマクロ分散をもつ 新規の製品を生み出す。凝固ゴムは、製造後に望ましい抑出し物の形に成形され Z.,

ここで開示されているエラストマー複合体を製造するための前述の好きしい装 超及び技術は、添付図面と関連して論述されており、ここでエラストマーマスタ 一バッチを製造する連続流方法は、好ましくは断面積が漸進的に増大しながら流 入端部から排出端部まで延びる細長い凝固ゴムゾーンを形成する凝固ゴム反応装 置内で、充てん材スラリー例えばカーボンブラックの水性スラリーと混合された 例えば天然ゴムラテックス (フィールドラテックス又は濃縮物) といったエラス トマーラチックスの半拘束定常流を利用している。 半拘束 | 流という語は、き わめて有利な特長を意味する。ここで使用されるこの語は、擬固ゴム反応装置内 で混合されたラテックス流体と存てん材スラリーが進む流路が混合ゾーンの上流 で閉じられているか又は実質的に閉じられ、凝固ゴム反応装置の反対側の下流端 部すなわち縁周ゴム反応装置の排出端部において開放していることを意味するも のとして意図されている。桑田ゴムゾーンの上流部分内の利流条件は、森田ゴム 反応装置の開放排出端部における実質的にプラグ流タイプの条件と同時に、進行 中の少なくとも準安定状態の形で維持される。排出端部は、少なくとも、一般に 大気圧又はほぼ大気圧で、標準的に脱水粧出し機の供給よっパといった適切な収 集手段内に(任意には囲い板付き又はふるい付き流路内で)単純に重力で滴下す ることによる整国国ムの排出を可能にするという意味で「開放」している。かく して半種東流は、新果として、凝固式五反応装置の少なくとも一部分の内部で軸 方向に又は長手方向に延びる乱流勾配をもたらす。理論に拘るわけではないが、 ここで経歴ゴムゾーンは、経団ゴム反応装置の上泊部分における強い乱流の混合 及び凝固と同時に排出端部における周体生成物の実質的にプラグタイプの排出流 を可能にする上で有意であることがわかっている。混合ゾーン内への連続ジェッ トとしてのカーボンブラック又はその他

の充てん材スラリーの注入は、実質的にプラグタイプのフロー条件下そして疑問 ゴム反応装置の排出端部において一般的に人気圧の下で排出つれるニラストマー マスターバッチクラムの収集を印序に容易にしながら、同時進行の形で行なわれ る。同様にして、スラリーノズルを通して混合ゾーン内への、そして標準的には 運周ゴムゾーンの下流端部でのスラリーの輸流速度は、排出端部よりも著しく高 い。スラリーの輸流速度は、標準的には、好ましくは以下で論述する好ましい実 施形態に従った小さな中ぐり制方向に向いた供給管から混合ゾーン内に入るにつ れて、秒速数百フィートとなる。標準的な利用分野において拡張する断面積をも つ選問ゴム反応装置の流入端部における結果として得られる流れの軸流速度は、 例えば砂速5~20フィート、より一般的には砂速7~15フィートである。排戸端 部では、ここでも利照的に、そこで排出されつつあるマスターパッテクラムの軸 流速度は、砂速約1~10フィート、より一般的には砂速2~5フィートである。 かくして前述の半均東程流は、その後の処理のため凝固ゴム反応装置からの制御 された好ましい提成形済み製品の送り出しを伴って、軟、塩又はその他の傾向引 評潔の流れ又はタンクの中でのその後の処理がない場合できえカーボンブラック 又はその他の充てん材との混合により大然ゴム又はその他のエラストマーラテッ クスが認問されるというきわめて看景と利息を達成する。

この点において、排用端部で「開放」しているものとしての凝固する反応装置 に対する言葉は、排用端部が必然的に神野にさらされているか又は手で容易に触 れることができるということを意味するよう意図されてはいない。これはむしろ 、ダイバーダ(以下で詳述する)、乾燥機などといった収集装置又はその後の処 理装置に永続的に又は苔膜可能な形でとりつけられていてよい。裏面ゴム反応装

置の排出端部は、高い圧力下にありかつ混合ゾーンにおける何らかの任意の後向 き(すなわち上流に向かって)の定行に対し密封されている疑問ゴム反応装置の 疑問ゴムゾーン内の乱流が、この排出端部に向かって正行しそこから退出するに つれて上述の圧力及び/又は速度勾配を樹立できるようにされているという重要 な意味合いで、関放しているのである。

この点において、流れの乱れは、排用端部に向かって疑問ゴム反応装置に沿って少なくなるということも含識すべきである。容量利比百分率、材料の選択などといった要因に応じて、排用端部に先立って、固体生成物の実質的なブラグ流が 達成される。ここで流れが報酬ゴム反応装置の排出端部で又除その前で実質的に プラグ流であるというご及は、排出端部における資本が、食ず第1にそして完全にマスターパッチクラムすなわち凝固したエラストマーマスターパッチの小球でまり1虫」で構成されているという事実に照らして理解されるべきである。クラムは、標準的に流れが実質的にプラグ流となる疑問ゴムゾーンに沿った倫所における疑問ゴムゾーンの内側形状に合わせて、擬成形される。「虫」又は小球のつねに前進する質量は、有利には、排出端部に向かって一般に又は主として軸方向に定行しており、しかも排出端部近くで凝問ゴムゾーンの一定の与えられた断面内で任意の時点でかなり均等な速度を有し、このためさらなる処理のため容易に以集され制御されるようになっているという意味で、プラグタイプの存れを有している。かくして、ここで開示されている流体和混合形態は、有利にも、定常状態又は準定常状態の条件にて行なわれ、その結果、高ンベルの製品均質性がもたらまれる。

ここで開示されている方向及び装置の好ましい一実施形態は、図1に観略的に 示されている。当業者であれば、システム構成、構成

要素選択などのさまざまな面が、意図された利用分野の特定の特徴によって最る 制度は左右されることになるということを認識するだろう。従って、例えば、シ ステムの最大処理協力及び材料選択の柔軟件といった期内がシステム構成要素の サイズ及びシイアウトに影響を及ぼすことになる。一般に、このような考慮申項 は、本開示の利点から見て、当業者の能力範围内に充分入るものである。図1に 例示されているシステムは、疑問ゴム反応装置の混合ゾーン等で低圧及び低速で 連続的に天然ゴムラテックス又はその他のエラストマーラテックス流体を供給するための手段を内含していることがわかる。より特定的に言うと、ラテックスの 供給物を加井状態に保持するためのラテックス圧力タンク10が示されている。代 替的には、照例ゴム反応装置14の混合ゾーンに供給ライン12を介して供給される ベきエラストマーラテックス流体を保持するように適合されたぜた動ポンプ又は ポンプシリーズ又はその他の適切な供給手段が具備された状態で、ラテックス度 球タンクを使用することができる。タンク10内のラテックス流体は、空気圧又は 姿楽圧などの下に保持されてよく、かくしてラテックス流体は、空気圧又は 姿楽圧などの下に保持されてよく、かくしてラテックス流体は、好ましくは100s ig未満、より好言しくは約2~8 psig、そして標準的には約5 psigのゲージ圧で 混合ゾーンに供給されることになる。ラテックス供給手段のラテックス供給圧力 及び活動ライン、接続などは、流れるラチックス流体内のせん断を、合理的にで きるかぎり低くさせるように配置されるべきである。好ましくは全ての流動ラインは、たとえあったとしても大きい半径の用りしか伴わない平滑でかつ形を揃え て連結されたライン同士の相互接続でなければならない。圧力は、混合ゾーン内への望ましい流速を出すように選択されており、有用な流速は砂速約12フィート 以下である。

適切なエラストマーラテックス流体には、天然及び合成のエラス

トマーラチックス及びラチックス配合物の両方が含まれる。ラチックスは当然の ことながら、選択された微粒子充てん材による凝固に適したものでなくてはなら ず、最終ゴム製品の意図された用途又は利用分野に適したものでなくてはならな い。木構示の利点から見て、ここで開示されている方法及び装置の中で使用する ための適切なエラストマーラチックス叉はエラストマーラチックスの適切な配合 物を選択することは、当業者の能力範囲内に充分入るものである。エラストマー の例としては、ごム、1、3 ブタジエン、スチレン、イソプレン、イソブチレ ン、2.3 ジメチル 1、3 ブタジエン、アクリロニトリル、エチレン、及 びプロピレンなどの重合体(例えば単独重合体、共重合体及び/又は三成分共重 合体)があるが、これらに限られるわけではない。エラストマーは、約-120℃ ~約0℃の範囲の示差走査熱量測定法(DSC)により測定されるガラス遷移温度 (Ta) を有することができる、例としては、スチレンーブタジニンゴム (SBR) 、天然ゴム及びその誘導体、例えば塩化ゴム、ボリブタジエン、ポコイソブレン 、ボリ(スチレンーコープタジエン)及びそれらのいずれかの油展された誘導体 が含まれるが、これらに限られるわけではない。以上のもののいずれかの配合物 も使用することができる。ラチックスは、水性キャリヤ液の中に入っていてよい 。代替的には、液体キャリヤは、炭化水素溶剤であってもよい。いずれの場合で も、エラストマーラテックス流体は、適切な速度、温度及び濃度での混合ゾーン 内への制御された連続的供給に適したものでなくてはならない。特定の適切な合 成ゴムとしては、19部のスチレンと81部のブタジニンの共配合体、30部のスチレンと70部のブタジニンの共重合体、43部のスチレンと57部のブタジニンの共重合体をび50部のスチレンと50部のブタジエンの共配合体といったような、約10~約70重量パーセントのスチレン及び約190~約30

重量パーセントのブタジエンの共重合体:ボリブタジエン、ポライソプレン、ポリクロロブレンなどといった共役ジニンの重合体及び共電合体、そしてスチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、アクリロニトリル、2ービニルーピリジン、5ーメチルー2ービニルピリジン、5ーエチルー2ービニルピリジン、2ーメチルー5ービニルピリジン、アルキル関核アクリレート、ビニルケトン、メチルイソプロペニルケトン、メチルビニルエーテル、アルファメチレンカルボン酸及びそのエステル及びアミド、例えばアクリル酸及びジアルキルアクリル酸アミドといった、共電合可能なニチンン場合有単母体とこのような共役ジニンの共電合体が合まれる。同様にここで使用するのに適しているのは、ニチンン及びプロビンン、ブテンー1、及びペンテンー1といったその他の高アルファオレフィンの共電合体である。以下でさらに記述するように、本発明のゴム組成物は、エラストマー及び充てた材に加えて、硬化制、カップリング利をして任意にはさまざまな加工助利、エキステンダ制及び労化所に利を合有することができる。

この点において、ここで開示するニラストマー複合体が、加強相域物(VR)、 熱可塑性加騰はよく(TPV)、熱可塑性エラストマー(TPE)及び熱可塑性ポリオレ フィン(TPO)を付含することを理解すべきである。TPV、TPE及びTPO材料は、性 能特性を失なうことなく何度も押出し加工され成形され得るその能力によって、 さらに分類される。かくして、エラストマー複合体を作るにあたっては、単数メ は複数の硬化剤、例えば確黄、倫責供与体、活性剤、促進剤、温酸化物及び、エ ラストマー組成物の加強を行なうのに用いられるその他の系を用いることが可能 である。

エラストマーラテックスが天然ゴムラテックスを含む場合、 該人然ゴムラテッ クスは、フィールドラテックス又はラテックス濃縮物 (例えば点発、遠心分離又はクラーミングにより製造されるもの)を含むことができる。天然ゴムラテックスは、当然のことながら、カーボンブラックによる製団に適していなくてはならない。ラテックスは標準的には、性キャリヤ液の目に入って提供される。代替的には、被体キャラヤは炭化水素溶剤であってもよい。いずれの場合でも、天然ゴムラテックス流体は、適切な適度、乳度及び濃度での混合ゾーン内への単微された連続的供給に適したものでなくてはならない。天然ゴムラテックスの周知の不安定さには、それが、混合ゾーン内のカーボンブラックスラリーの異常に高い速度及び運動エネルギーに遭遇した時点での達め事物東凡流の中に巻込まれるシステム全体を通して比較的低い圧力及び低いせ力断を受けるという点で、対応がなされている。いくつかの好ましい実施形態においては、例えば、天然ゴムは約5 psigの圧力、秒速約3~12フィート、好ましくは秒速約4~6フィートの範囲内の供給速度で、混合ゾーンに供給される。本間示の利点及び業界で一般に充分認められている選択基準の知識をもってすれば、適切なラテックス又はラテックス配合物の選択は、事業者の能力範囲内に充分入るものである。

機粒子充てた材流体例えばカーボンブラックスラリーは、供給ライン16を介して機両ゴム反応装置14の流入端部で混合ゾーンに供給される。スラリーは適切なキャリヤ流体の中に任意の充てた材を含むことができる。キャリヤ流体の選択及びシステムバラメータに大幅に左右されることになる。水性及び非水性の両方の液体を使用することができるが、カーボンブラック及び収る種のその他の充てん材スラリーの実造におけるその使用適性、入手可能性及びコストから見て、数多くの実施形態において水が好まれる。

カーボンブラック充てん材が使用される場合、カーボンブラック

の選択は、エラストマーマスターパッチ製品の意図された用途に大幅に左右されることになる。任意には、カーボンブラック充てん材な回様に、本書で開示されている原則に従ってスラリー化され混合ゾーンに供給できるあらゆる材料を含むこともできる。適切な付加的機能子充てん材としては、例えば、専定性充てん材、排造圧充でん材、知嫌維(標準的に40未満の1./Dアスペケト比を有するもの

)、フレークなどが含まれる。かくして、ここで開示されている方法及び装置に 従ったエラストマーマスターバッチを製造する上で利用できる微粒子充てん材例 としては、カーボンブラック、ヒュームドシリカ、沈隆シリカ、コーティングさ れたカーボンブラック、化学的に機能化されたカーボンブラック、例えば付着し た有機基をもつカーボンブラック、及びケイ素処理されたカーボンブラックが、 単独又は互いに組合わせた形で含まれる。化学的に機能化された適切なカーボン ブラックとしては、国際出願第PCT/US95/16194(W09618688)の中に開示されてい るものが含まれ、該出願の開示は、本書に参考として内含されている。ケイ素処 理されたカーボンブラックの中では、カーボンブラックの間右の部分としてカー ボンブラック凝集体の少なくとも一部分を通して、ケイ素の酸化物又は炭化物と いった種を含有するケイ素が分布させられている。従来のカーボンブラックは、 各々、炭素である単相から成る複数の集体の形で存在する。この相は、黒鉛化微 結晶及び/又は無定形炭素の形で存在することができ、通常は2つの形で混合で ある。本書の他の箇所で論述している領り、カーボンブラック凝集休息。この弊 集体の表面の少なくとも一部分の上にシリカといったケイ素含有種を被着させる ことによって変性させることができる。結果は、ケイ素コーティングされたカー ボンブラックとして記述することができる。本書にケイ素処理されたカーボンブ ラックとして記述される材料は、コーチ

マング又はその他の変性を受けたカーボンブラック凝集体ではなく、実際には異なる種類の選集体を表わす。うて素処型されたカーボンブラックの中では、凝集体は2つの和を含有している。1相は炭素であり、これは黒鉛化微結品及び/又は無定形炭素としてもなお存在することになるものであり、一方第2の相は、シリカである(又はその他のケイ素含有種でもありうる)。かくして、ケイ素処理されたカーボンブラックのケイ素含有種の相は、該類集体の固有部分であり、これは該極集体の少なくとも一部分全体にわたり分布させられている。多相凝集体、その表面上に被音されたケイ素含有種をもつ予備形成された単相カーボンブラック薬集体から成る上述のケイ素コーディングされたカーボンブラックとはかなり異なるものであることがわかるだろう。このようなカーボンブラックとは、ケり異なるものであることがわかるだろう。このようなカーボンブラックとなか

ーボンブラック該集体の表面に対しシリカ官能性を与えるべく表面処理され行る。このプロセスにおいては、凝集体の表面の少なくとも一部分の上にシリカ(次らびに場合によってはその他のケイ素含有種)を被着又はコーティングさせるべく、既存の凝集体を処理する。例えば、「本公開公報第63-63755号で論述されている通り、6以上といった高い中で水性スラリードでカーボンブラック凝集体の表面上に無定形シリカを被着させるのにケイ酸ナトリウム水部液を使用することができる。より特定的には、例えば約5重量気のカーボンブラック及び95㎡量場の水から成る水性スラリーを得るべく、カーボンブラックを水中に分散させることできる。スラリーは、85~90℃いった約70℃以上の温度変で加熱され、同はアルカリ溶液を用いて10~11の範囲といった6以上の同た調整される。カーボンブラック上に被管させることが望まれる量のシリカを含有するカイ酸ナトリウムが液、及びケイ酸ナトリウム溶液を中性中にもっていくための酸溶液が別々に調整される。物ケイ酸ナトリウム及び酸溶

液はスラリーに対して適下により添加され、このスラリーは適宜軟又はアルカリ 溶液でその出発時のPH電に維持されている。溶液の温度も回像に維持される。ケ イ酸ナトリウム溶液のための提案されている添加速度は、一切固につき、カーボ ンプラックの合产量に対して約3 重量パーセントのケイ酸を添加するよう適下添 加を核正するためのものである。添加中スラリーは撹拌されていなくではならず 、その完了後の数分(例えば30分)から数時間(すなわち2~3時間)、撹拌す べきである。これとは対照的に、ケイ素処理されたカーボンブラックは、拌発性 ケイ素含有化合物の存在下でカーボンブラックを製造することによって得ること ができる。かかるカーボンブラックは、好ましくは、燃度プーンとそれに続く収 東する直径をもつゾーン、制限された直径をもつ原料は人ゾーン及び反応ゾーン を有するモジュール式又は「段階」炉カーボンブラック反応製造の中で製造される。 反応ゾーンから流れる新しく形成されカーボンブラック粒子の流れの 中に 質素される。ケイ素処理されたカーボンブラックを製造するにあたっては、 前述の事業件ケイ素含有化合物は、気冷ブーンの一流の1ヵ所でカーボンブラッ ク反応装置の中に導入される。有用を化合物は、カーボンブラック反応装置温度 の揮発性化合物である。その例としては、テトラエトキシオルトシリケート(TE DS)及びテトラメトキシオルトシリケートといったケイ酸塩、デトラクロロシラ ン及びトリクロロメチルシランといったシラン;及びオクタメチルシクロテトラ シロキサン (OMTS) といったコラテル (colatile) シリコーン電合体がある。揮 発性化合物の流量は、処理されたカーボンブラック中のケイ素の重量正分率を決 定することになる。処理されたカーボンブラックの中のケイ素の重量正分率を決 使することになる。処理されたカーボンブラックの中のケイ素の重量正分率を決

くは約0.5~約10パーセント、より好ましくは約2~約6パーセントの範囲内に ある。揮発性化合物は、カーボンブラック形成原料と予め混合させ、反応ゾーン 内に原料と共に導入することができる。代替的には、揮発性化合物を、原料注入 点から上流又は下流で、別途反応ゾーンに導入することもできる。

[上記の如く添加剤を利用することもでき、またその場合シリカ又はカーボンブラックのカップリングに有効であるカップリング剤は、シリコン処理されたカーボンブラックについても有効と考えられる。微粒子死塩剤に迫したカーボンブラックやその他多くの添加剤は市販されており、当業者に公封である。

機粒子充填削又は微粒子充填削混合体は、使用するエラストマーのマスターバッチ生成物に合わせて選択する。不使用例の如く、本助細書開示の庭即に基づきスラリー化でき、混合ゾーンを提供できる物質であれば、いずれも微粒子充填削として使用できる。好適な微粒子充填削の例としては、伝導性充填削、強化充填削、短減維充填削(典型的には1./ D比が4.0以下)、フレークなどがある。上記カーボンブラックならびにシリカ型充填削に加えて、結二、ガラス、アラミド議維の様なポリマー等からも充填削を作製することができる。本発明に提示した利益をもたらす本明細書開示の方法と装置を用いるために好適な微粒子充填削を選択することは当業者の通常の技術範囲であり、エラストマー組成への利用に好適である充填削はいずれも本発明開示の技術を利用するエラストマー組成へ応用できると考えられる。もちろん本明細書開示の各種微粒子充填削を混合して使用することもできる。

図1に示す本発明の好適な実施態様は、特にカーボンブラックの水性スラリー から成る機能子充填削液の調整に好適である。既知原理に従えば、単位重量当た りの表面結が小さいカーボンブラックを

機粒子スラリー中で使用して単位重量当たり大きな表面積を持つ低濃度カーボンブラックと同様の薬精効率を得るためには、その濃度を高くしなければならないことが分かる。振拌混合タンク18に水とカーボンブラック、例えば特別にベレット状にしたカーボンブラックを加えて、開始混合液を調整する。この混合液を由口20から、隔膜ボンプ等のボンブ24が装着された送液ライン22に流す。混合液はライン28を流れて人口30を通り、コロイドミル32又はその他のパイプライングラインダー等に増かれる。カーボンブラックは水件担体液内に分散して分散液を形成され、この分散液は山口31を通り、送液ライン33からボモジナイザー34に向から、ボンフ装置36は連続空洞ボンブ又は同類のものが好ましく、また送液ライン33と連結している。ホモジナイザー34は、例えばMicrofluidics。International Corporation (Newton, Massachusetts, USA) より市販されている

Microfluidizer®システムが好ましい。別の好演なホモジナイザーにはAPV Gaulin、Inc(Wilmington、Massachusetts、USA)のAPVホモジナイザー部門より大手できるモデルMS18、MS45とMC120がある。その他の好適なホモジナイザーも市販されており、それは本発明開示の利益を提供される当業者に公知であると考えられる。典型的には、上記システムを利力して水中にて調整されたカーボンブラックはおよそ90%以上がおよそ30ミクロン未満の大きさの集選体であり、より好ましくはおよそ90%以上がおよそ20ミクロン未満の大きさの集選体であり、より好ましくはおよそ90%以上がおよそ20ミクロン。例えばおよそ9ミクロンまで精神することが好ましい。カーボンブラックは用口38を経てホモジナイザーから出て、供給ライン16を通り混合ゾーンに入る。スラリー正はホモジナイザー工程にて10,000から15,000psiに造し、ホモジナイジーから出るときはおよそ6000si以上である。過剰な水あるいはその他の担体を取り除く作

業を軽減するためには、カーボンブラック含有量は高いことが好ましい。典型例

ではおよそ10から30重量%カーボンブラックが好きしい。本発明展示により利益を受ける当業者は、このスラリーのカーボンブラック含有量(重量%)と混合ゾーンへのスラリーの流速が、マスターバッチに所望されるカーボンブラック含有量(phr)を得るための混合ゾーンへの大然ゴムラテックス流速と同等でなければならないことを気づくだろう。カーボンブラックの含有量は、生成物に想定される応用方法に適した材料の特徴と性能を得る場合に取知である原則に従って選択される。典型例では、およそ30phr以上のマスターバッチのカーボンブラック含有量を得るためには、CTAB位が10以上のカーボンブラックが十分量用いられる

スラリーは調整後すぐにマスターバッチ生産に使用されることが好ましい。スラリーを選ぶ送液管と、場合によって存在する貯留タンク等は、スラリー中のカーボンブラックが分散状態を実質的に保つ状態を確立し、又は維持するものでなければならない。スラリー中の微粒子充填預が明らかに再凝結したり、沫散することを防止し、あるいは実用的範囲まで軽減しなければならない。例えば、全ての送液ラインは平滑で、ライン間の接続も滑うかであることが好ましい。場合によっては、ホモジナイデーと混合ゾーンの間にアキュムンイターを用いて、混合ゾーン内のスラリーノズルチップに於けるスラリー用と速度の変勢を抑制する。上記の適当な工程パラメータの下に、供給ライン12を通り混合ゾーンに入った

上記の適当な工程パラメータの下に、供給フイン12を通り記むソージに入った 天然ゴムラテックス被又はその他のエラストマーラテックス液と供給ライン16を 通り混合ゾーンに入ったカーボンブラックスラリーから、新規なエラストマー組 成、特にエラストマーマスターバッテが生産できる。エラストマーマスターバッ テに各種の添加値を加える方法も提供される。工種類以上の添加値からなる添加

液を独立した供給流として混合ゾーンに供給することができる。好ましければ 1 種類以上の添加剤を前もってカーボンブラックスラリー又はより典理的にはエラストマーラテックス液と混合することもできる。添加剤は、例えば乾燥混合法により後でマスターバッチ内に促ぜ入れることもできる。各種の添加剤が当業者に高値であり、例えば酸化防止剤、オブン角裂防止剤、可塑剤、ガロ助剤(例えば液性活うマー、油等)、樹脂、糖燃剤、増量剤オイル、光原剤やこれらの混合物

がある。これら添加剤の一般的な利用と選択は当業者に公知である。本別細書期 示のシステムでの応用は、本開示の利益と共に容易に理解できるだろう。特定の 他の実施態様では、同様にして加備剤を取り込ませ、加備ペース化合物と見なす ことができる加強エラストマー複合体を製造することができる。

混合ゾーン/凝結ゾーンアッセンブリーについて以下詳細に論じる。エラストマーマスターバッチクラムに凝固ゴム反応器14の排出端を通り、適当な乾燥装置内定送られる。図1の好適な実施係様では、マスターバッチクラムに多段階で花焼される。まず脱水押山し機40に通し、ついでコンペアーに乗せて、又は重力により液下、もしくな他の適当な手段41により依壁押用し機42に通ぎ。図1に示すカーボンブラック充填削と一緒に天然ゴムマスターバッチを製造する通常の好適な実施底様では、野水/花葉工程により典型何では水分含有量をおよそ0から1電室等まで、好ましくは、0から.5電量等まで低下させる。好適な乾燥機は良く知られており、また市販もされているもので、例えば判用し乾燥機、流動層乾燥機、熱風あるいほその他のオープン乾燥機等であり、French 0ilMachinery Co., (Piqua, Ohio, USA) により発売されているFrench Millsの様々装置である

乾燥押出し機42から押し出された乾燥されたマスターバッチクラ

ムは冷却コンベアー44によりパーラー (baler) 46に送られる。パーラーは図1の装置に任意に設けられた都合のよい特徴であり、この中でマスターパッチクラムはチャンパー内に圧縮され、成形された安定した圧縮プロック等になる。典型的には、連撥やその後の加工川に25から75ボンドのエラストマーマスターパッチがブロックあるいはペールに圧縮される。あるいは、製造物はクラムを切ってペンットの様にして供給されることもある。

図1の実施機能に好適な、混合ゾーン/凝同ゴムゾーンアッセンブリーを含む 凝固ゴム反応器14の寸法ならびに特別な設計上の特徴は、所望の処理能力、加工 する材料の選択等といった設計展団に一部依存している。好適な実施洗練の一つ を図2に示すが、本例では疑問ゴム反応器48は、幾因ゴムゾーン52に結合部54で 液体一密着シールにより取り付けられた混合ヘッド50を有する。図2には、ニラ ストマーラテックスを混合ゾーンに送り込む第一サプシステム56、カーボンプラックスラリー又は別の微粒子充填剤を混合ゾーンに送り込むサプシステム57と任意の添加剤液、加圧空気等を混合ゾーンに送り込むサプシステム58が図示されている。混合ハッド50法3つの送液チャンネル60。1、62を有している。送液チャンネル60は大然ゴムラテックス浅月であり、送液チャンネル62はガスならびに/又は添加剤を直接送り込むためのものである。添加剤を直接注入するのに好適な実施能様では、炭水化物添加剤または、より一般的な非水混和性添加物を利用することで大きな利点が得られる。乳剤中間体を利用してエラストマーラテックスと前混和するのに好適な添加乳剤を作ることができることは良く知られているが、添加剤を直接注入する本発削展示の好適な実施疾機によれば乳剤中間体が必要無くなるだけでなく、タンク、分散装置等の従来乳剤作製に必要とされた装置を排除することができる。従って、製造コストを下げ、

工程を単純化することができる。以下述べる如く、スラリーが混合ゾーンに送り 込まれる供給チャンネル61は、混合ゾーンと凝固ゴム反応器の凝固ゴムゾーンの 両方に司軸であることが好意しい。 1本の供給チャンネルだけがエラストマーラ テックス液を受け取る様に示されているが、スラリーが混合ゾーンに送り込まれ る中央供給チャンネルの回りに好適な数の供給チャンネルを配置することもでき る。即ち、例えば図2の実施銭様において、空気あるいは高圧空気もしくはその 他のガスを混合ゾーンに供給するための4番目の供給チャンネルを配置してもよ い。加圧空気はスラリーと同様にして中央軸供給チャンネル61を通り注入できる 。補助供給チャンネルは使用しない場合、 明的あるいは永久的に封印すること ができる。凝固ゴム反応器の凝固ゴムゾーン52は、予定される応用目的に向けた 設計主旨に沿って選択される輔長を有する第一部分64を有している。場合によっ ては、凝固ゴムゾーンはこの軸長の全域あるいはほぼ全域にわたり一定の断面積 を有することもできる。例えばこの様な凝固ゴム反応器では、ほ合ゾーンから排 **山端向では単純奏直線的な管形態の送液チャンネルから構成される。しかし、土** 記に論じた理由ならびに好論な実施態様に示した図に見られる様に、凝固ゴムゾ ーン52の断面積は入り口端66から排出端68法向かって漸次的に増加することが好 ましい。より詳細には、断面積は入り口端から排出端に良軸方向に従って増加する。図2の実施態様の如く、凝固ゴムゾーンの断面積は一定断面積部分64に続いて、先に向かって連動的に大きくなる。漫画ゴム反応器(あるいは、より適切には凝固ゴム反応器内に規定される凝固ゴムゾーン)とその他の構成体の直径と断面積については、特記しない限り開放型流路の断面積とその当該流路の内直径を放映することとする。

エラストマー成分、特にマスターバッチクラム72である凝結した

エラストマーラテックスは減雨ゴム反応器48から分流器70を通り放出される。分 流器70は放出端68で減雨ゴム反応器に調整可能な状態に取り付けられている。こ の供給器は、エラストマーマスターバッチクラム72を選択的に各種受け取り部位 に通す様に調整できる。この特性は、例えば試験のためや、工程の初期不安定か ら一次的に不良製品が生じた場合の製造作業開始時に、製造物の流れからマスターバッチクラムを動率的に除くのに有利である。さらに、分流器は減晒ゴム反応 器から製造物を各種の後加工路に分流できる様柔軟に設計されている。図1の好 通な実施影様では、幾回ゴム反応器48から放出されるマスターバッチクラム72は 分流器70を流りな集機40に受留される。

援回ゴム反応器48の断面の寸法は入り口場66と放出端68の間の角度αに治って 附加する。角度αは0°より大きく、当該好適実施態様では45°以下であり、よ り好ましくは15°以下であり、最も好ましくな0.5°から5°の間である。角度 α法、緩固ゴムゾーンの中央良軸から凝固ゴム反応器の端にある凝固ゴムゾーン の外周上の点Aまでに測定された角度の半分になる。この点については、疑固ゴ ム反応器の上流部分の断面積、即ち入り口場66近份部分は、上記の原則に則り少 しずつ広げて緩固は五体が準準取りされることが好ましい。凝固はムゾーンでの 角度の広がりが大きすぎると、エラストマーマスターバッチが前型される小球状 あるいは煙能状のクラムとして製造されず、凝固ゴム反応器内にただ噴霧されて しまう。凝固ゴム反応器の内径の広がりがゆっくり過ぎると、特定の実施係様で は供給物が遺流したり詰まったりし、さらに反応確物が混合へッド内に入ってし まうことがある。ラテックスが実置的に疑結し、儀れがブラダ流に変わっていく 護国ゴムゾーンの下降流率分では、凝固ゴムゾーンの断面積を大きくしながら、 あるいは変えないまま伸ば

すことができる。即ち、好適実施態様で参照している先に向かってその断面積が 大きくなる疑問ばムゾーンは、流れが実質的にプラグ流ではない凝固ばムゾーン の部分と理解すべきである。

※周ゴムゾーンの断面精(即ち、上記に論じた如く少なくともその上昇流部分 では)は図2の実施遊儀に描写した如く連続的に増加するのではなく、むしろ多 段時的に増加するだろう。図3に示した実施銭機では、本明細書開示の方法と数 間を用いたエラストマーマスターバッチ製造のための連続フローシステムには、 ※周ゴムゾーンの断面結が多段階的に増加する混合へッドノ撥周ゴムゾーンアッ センブリーが含まれている。この様な多段階の実施能様に於ける疑問ゴムゾーン の個々の区分は隣り合う断面と滑らかに接続していることが好ましい。これによ り、そうでない場合には隣り合う区分間で直径が不連続あるいは断続的に増加す るのに対して、滑らかで連続的な凝固ゴムゾーン面が形成される。図3の凝固ゴ ムゾーンは3段階で広がっており、4つの異たる区分あるいはサブゾーン74-77 がある。先述の設計原則に則り、凝固ゴムゾーン53の断面積は入り口端66から排 出端68上の点Aにかけて、凝固ゴム反応器の上昇部分で必要とされる流れの調整 が可能な全体色を成しながら増加している。第一区分74には(1)混合ゾーンの 直下流にある混合ヘッド50の定直径部分、入り口端66の接続部54に接続している 同一あるいは同様の直径部分を有する部分である。この第一区分は一定断面直径 Diと輔寸法あるいは輔長工を有する。この第一区分74では、まさ1iは直径Dの 3倍以上でなければならず、より好ましくはDiの5倍以上、最も好ましくはDi の12倍から18倍以上である。各連続する区分は一定の断面直径と、前(即ち上流) の区分の断面積のおよそ2倍の断面積を有することが望ましい。即ち、例えば。 、区分75は一定の断面寸法と、区分74の断面結の2倍の断面結ぶ有している。

。同様に区分76の断面強は区分75の断面強の2倍であり、また区分77の断面積は 区分76の断面積の2倍である。各区分75 77では、長さは直径の3倍以上である ことが好ましく、より好ましくは3から7倍であり、通常はおよそ5倍である。 即ち、例えば、区分76の長軸方向寸法1.3は直径D3の5倍以上であることが好ま しい。

図3の実施態様に対応する混合ヘッドと凝固ゴムゾーンアッセンブリーを図4 に一部断面の形に示す。混合ヘッド50は接続部54を介して凝固ゴムゾーンの突出 部53に 休化している。これが複数の供給チャンネル60、61、62が、突出部53内 の疑問ゴムゾーン部分と実施的に同軸であり、細長い実質的に円筒形であるチャ ンネル60と結合部を形成する混合ゾーンを規定している。これが本発明開示の方 法と势置を操作する上で、そして/または混合ゾーンの境界線を正確に規定する 上で、そして/又は凝固ゴムゾーンの境界線を正確に規定するうえで必須ではな いことが認識されるだろう。本脚示により利益を受ける当業者に明らかなように 、供給チャンネル結合域の設計については様々な変形が可能である。この点につ いては、通常の好適ガイドラインの如く、例えば図4に示す型の実施態様では、 スラリーチップ67は円筒部分80の開始部上流に位置することから、供給チャンネ ルの結合部内では縦方面のほぼ中央部となる。この様な実施態様では、スラリー チップ67から円筒部80の開始部の円間部から仮想される円錐によって規定される 最小梅斯面積が、ラテックス供給チャンネル60の横断面積よりも大きいか、少た くとも悸しいことが好ましい。チャンネル80と少なくともエラストマーラテック スが実質的に凝結完了する前の乱流が発生する凝固ゴムゾーンの上流部分につい では、其に円形の断面を有していることが好ましい。

カーボンブラックスラリー又はその他の微粒子充填剤液を供給する製置は、製 固ゴムゾーンに向かって関ロしている開口部分又はス

ラリーノズル67に向かって延びる、混合チャンバーと実質回輸である供給音82から成る。この装置は本書記載の好適実施例の極めて有益な特徴の一つである。上記の灯くラテックスの供給速度に比べるとカーボンブラックスラリーは極めて早い速度で混合ブーンに送り込まれることと、小内径の供給管82の軸配置により、効果的な乱流が発生する。チャンネル82の直径D(上距の如く、緩圧ゴムゾーンの区分74に続く部分の直径D(上定管等しいことが好きしい)はスラリー供給管8

2の四径の2倍以上あることが好ましく。より好ましくは供給管82の内径のおよ そ4から8倍であり、典型的にはおよそ当該内径の7から8倍である。供給管82 は混合ヘッド50の供給チャンネル61の上流端にある入り口と液体・密着シールを 形成している。軸供給管82の直径は、大まかには必要とされる容積流速とスラリ ーノズルチップ67を通り混合チャンバー内に入る時のスラリーの軸方面建度から 決定される。正確な、又は必要とされる容積と速度は本発明開示により利益を受 ける当業者により容易に決定することができ、そして一部は材料濃度と種類の見 数となるだろう。本書に示し、また提示した実施態模では、カーボンブラックス ラリーを除去することができ、異なる時間に各種のマスターバッチ組成を製造す る場合に望まれる柔軟性を提供する。あるいは製造作業に用いた供給管は取り外 して、その後に行う別の製造に適した内径のより大きな、又は小さな管と交換す ることができる。スラリーが供給管を出る時の圧と速度の観点より、混合ゾーン 内に噴霧あるいはジェットすることが好ましい。このことは、少なくとも特定の 実施態様に於いては本質的に既に液体が充満している域内にスラリーを高速で注 大することを意味すると解釈できる。即ち、このことはスラリーノズルチップを 通過させる様に急速に分配するスプレーのことであり、必ずしも単純な散布航道 に物質滴を自由飛行させるということを

意味しない。

道加の供給チャンネル60と62はそれぞれ供給チャンネル60と下流チャンネル80と角度度で結合部84、85を形成する。角度度は多くの実施膨棄では0°以一、18 0°以下の値を有する。典理的には度は例えば30°90°である。スラリーノズルチップ67に存在する高速スラリーに伴う修用、即ちラテックス流のキャビテーションは、一分変混合を妨げ、その結果不良なマスターバッチを生じる不利益の原因となることから避けることが望ましい。空気もしくはその他の気体を注入もしくはその他の方法により混合ゾーン内に供給することで上記の様な真空状態の接続を助けることができる。更に、供給チャンネル60の入り口86に増かれる大然ゴスラテックス用に拡張した供給ラインは、ラテックス被將習慣として機能することが望まれる。図れの好適実施例では、ラテックス被將習得して、機能することが望まれる。図れの好適実施例では、ラテックス被將習得として機能することがごまれる。図れの好適実施例では、ラテックス機能チャンネル60はスラリ

ーノズルチップ67に接する混合ゾーンと交差している。しかし、ラテックス供給 デャンネルに混合チャンネル上流もしくはスラリーノズルチップ67の下流を横切 ることもできる。

カーボンブラックスラリーあるいはその他の微短了充填削液はおよぞ300psig以上の止、およぞ500から5000psigといった圧、例えば1000osigで供給ライン82に送られる。好意しくは被状スラリーはスラリーノズルチップ67を100ft/秒の速度以上で、好ましくはおよそ100からおよそ800ft/秒、より好きしくはおよそ200から500ft/秒、例えばおよそ350ft/秒の速度で通過して混合ゾーン内に供給される。図4の欠項51は、スラリーノズルチップ67下のチャンネル80に入る供給つイン60と62を通るエラストマーラデックスと補助供給物質の一般的な流れを示している。即ち、スラリー液とラデックス液は上記に記した様に大きく異なる流速で混合ゾーン内に供給される。理論化するものではないが、現在のところこの供給券

により良好なマクコ分散と凝結をもたらすラテックスせん断条件が混合ゾーン内 に禁うと川解される。

図5と6には別の好適な実施機様が示されているが、この例では図4の実施態様の単軸供給管82が複数の軸方向に伸びた管90 92に替わっている。供給管の数はもっと多く、例えば軸方向に伸びた供給管の数をおよそ6あるいは8本にすることもできる。異なる処方の製造を行うための責任が異なる多様な供給管を用いることは、製造に於分る柔軟性に利点がある。また、複数の供給管を用いることで、疑問ゴム反応器内の混合ゾーン内と疑問ゴムゾーンの両方で良好な礼流を同時に得ることができる。

図7 には混合へッドの別の実施鉄様を示す。混合へッド150は混合ゾーン179を 拡定している。単幅性給チャンネル161はカーボンブラックスラリー又はその他 の微粒子死填削液を直速で混合デャンバー179内に供給するのに適した供給管182 に接続している。供給管182中央部の中ぐり孔はスラリーノズルテップ167で終わ っている。スラリーノズルチップ167の直ぐ上海は定直径ノズル部分168であり、 より大きな中ぐり孔域169に継がっている。定直径ノズル部分168の軸点は上径の およそ2から6倍であり、例えばおよそ5倍であることが好きしい。第二供給チャンネル160法混合ゾーン179と90°の角度で接続部184を形成し、混合ゾーン内にエラストマーラテックス液を送り込む。ラテックス液供給チャンネル160の横断面直径はスララーノズルチップ167や定直径ノズル部分168の構断面直径に比べて上分大きい。理論化する意図はないが、ノズル部分168の上流の中ぐり孔部分の両径を広げながら軸方面にノズル部分を但ますことが、供給管182を通り混合ゾーン179内に入るスラリーの流れの女定化に有益であると思われ。即ち円維部分の中ぐり孔は20°で面取りされた時に立く機能すると思われ。即ち円維部分

169は上流方向に向かっておよそ20°の角度で広がっている。混合ゾーン179のド 流は伸展した凝固ゴムゾーンである。上記の原即により、この凝固ゴムゾーンは 他かに伸展する必要がある。即ち、その軸長は直径に比べて僅かに長い必要があ る。しかし、毎時間に伸展していく凝固ゴムゾーンを用いることが促生しい。

上記の如く、エラストマーマスターバッチの凝結は凝固ゴム反応器未属で、あるいまその前で実質終了する。則ち、凝結は凝固づム反応器の凝固ゴムゾーン内で起こり、凝結液等を追加して流し込む必要はない。このことは必ずしも初則疑結が記合ゾーン内で始まることがある可能性を除外するものではない。混合ゾーンは、凝結が起こる説回ゴムゾーン外部分と見なすことができるだろう。また、エラストマーマスターバッチが凝固ゴム反応器を出る前に凝結を実質終了するということは、その後の工程ならびに追加処置段階の可能性を除外するものではない。この点について、本発則開示の新規方法による天然ゴムラテックスを対象とする好適な実施監検では、実質的な凝結終了ということはラテックスのゴム炭化水素のおよそ95重量級上、より好ましくは97重量級以上、最も好ましくは99重量級以上が凝結することを可以上でいる。

本明細書に開示、記載された方法と装置は優れた物理特性と性能を有するエラストマー複合体を作る。本意明の新規にラストマー複合体には、上記に開示した 方法と装置により作られるマスターバッチ配合物に加えて、そのマスターバッチ 配合物から得られる中間化合物や最終製品も含まれる。特に、エラストマーマス ターバッチに大器ゴムラテックス(ラテックス濃縮液もしくはフィールドラテッ クス)を、優れた物理特性と性能を有する各種等級のカーボンブラック充填削と 共に利用して製造することができる。

現在、タイヤ処理等広く市場応用されているカーボンブラックだ

けでなく既存の装置と方法では市場応用に不適とされるカーボンブラックについても十分に利用できる。お面積が大きく、ストラクチャーが小さいために通常のカーボンブラックに収められる市場条件では上分なマクロ分散ンベルが得られず、また/あるいはエラストマーの分予量が一定に保てないために応用不適とされるカーボンブラックも、本発費開示の新規な弾性マスターバッチ配合物には非常に適している。この様なエラストマー複合体は天然ゴム中のカーボンブラックの分散に優れており、また大然ゴムの分子母の保存にも優れている。さらに、これらの利益を処理タンクあるいは酸性液あるいはその他の機能利の液流を含む凝紅工程を必要とせずに得ることができる。即ち、気結処理のコスト高と複雑化を同量できるだけでなく、作業から液流操作も除かれる。

既知の乾燥素練り技行では、大きな分子量分解無したこの様な充填剂の均一分 散体を得ることはできず、従って本発明の好適な実施態様に示す新規な大然ゴス マスターパッチ配合物を製造することはできない。この点について、カーボンブ ラックがストラクチャー対表面積比DBPA: CTABが1.2未満、そして1.0未満で天然 ゴムが高分子大線ゴムである場合でも、新規なエラストマー複合体は優れた大然 ゴム中でのカーボンブラックのマクロ分散を有していることが示されている。既 知識合技術では、天然ゴムの分子量分解無しにこの様な優れたカーボンブラック のマクロ分散を得ることはできず、従って新典なマスターバッチ配合物やその他 の本発目のエラストマー複合体を製造できなかった。本発明開示による従来得られなかったカーボンブラックのマクロ分布を有する好適な新知エラストマーマス ターバッチ配合物は、マクロ分散に劣る既知マスターバッチの替わりに利用する ととができる。即ち、本発明開示のマスターバッチは、公知技術を利用して加端 成分内に取り込ませることができる。

この新規な加硫化合物は好適な実施業様において、マクロ分散に劣るマスターバ

ッチから成る対応する加能化合物と近針は同等、有る場合にはそれ以上の物則特性ならびに性能を有している。しかし、本発明では、混合時間、注入エネルギー、ならびに/又はその他のコストを軽減してマスターバッチを製造することができる。

特に特定の好適な実施態様では、天然ゴムラチックスとカーボンブラック充填 剤マスターバッチを優れた物理特性と性能を持った状態で製造することができる 非常に表面積が大きく、ストラクチャーが小さいカーボンブラックを利用した。 場合でも、同程度のカーボンブラック分散を乾燥素練りで得る時起こる、長時間 、啼い力が原因の天然ゴムの分解無しに優れたカーボンブラックのマクロ分散を 得ることができる。この点に関して、ストラクチャーと表面積比、DBPA: CTABが 1.2未満のカーボンブラックを利用して、そして1.0未満のカーボンブラックを利 用した場合でも、高い分散度をえることができる新規な天然ゴムマスターバッチ 組成は特に有益である。本例での如く、カーボンブラックストラクチャーは、AS TM D2414記載の方法法より、カーボンブラック100グラム当たりのDBPA立方セン チメーターで表されるジプチルフタル酸塩吸着量(DBPA)として測定することが できる。カーボンブラック表面積はASTM D3765 85記載の方法により、カーボン ブラック L グラム当たりの平方メーターとして表されるCTABとして測定すること がさきる。従って、新却な天然ゴムマスターバッチは、従来不可能であった分子 量分布や充填部分散レベルの様な物理特性の組み合わせや/又は従来不適であっ た非常に大きな表面積と小さなストラクチャーを持ったカーボンブラックの様な **充填剤を取りいれることが可能となった。本発明開示の方法と装置により製造さ** れた天然ゴムマスターバッチの分散特性は公知の間。。」(平均正量) とマクロ分 散により示すことができ

る。具体的には、好適な実施膨緩により製造されたマクロ分散レベルは党爆素維 りで製造されたほぼ同じ縮。」を持つマスターバッチに比べて明らかに優れてい る。最も大きな特徴は、これらの好適な実施膨極の分散の質がカーボンブラック 定具剤の形状に大きく依存しないことである。本発到関示の方法と装置を用いて 得ることができる分散のレベルに影響するその他のファクターとしては、スラリ ー中のカーボンブラックの濃度、スラリーに行人した総エネルギーと液体流の混合中に往入したエネルギー等がある。

本発明開示の天然ゴムマスターバッチ中のカーボンブラックのマクコ分散の質は、およそ同じ廊。」(運量平均)を有する機関のマスターバッチに比べて明らかに優れている。新規なニラストマー複合体の好適な実施族様では、従来達成できなかったフィールドラッテクス状態にある天然ゴムとほぼ同等の廊。」で(例えば、およそ1,000,000)優れたカーボンブラック分生を得ることができる。この優れた分散存性はストラクチャーが小さく、大きな表面積を有する、例えばDB PAが110cc/100g未満で、CTABが45~65㎡/gを超え、DBPA:CTABが1.2未満であり、好ましくは1.0未満であるカーボンブラックを用いた上記の好適な実施実様で特に顕著である。

実施例

試験方法

以下の実施例ならびに比較では次の試験方法を用いた。

1. 結合ゴム:重量0.5g + 0.025gのサンブルを秤量し、100mlのトルエンの人った密閉フラスコに入れて空温でおよそ24時間保管する。それからフラスコ中のトルエンを新しい100mlのトルエンと取り替えてから4日間保管する。その後、サンブルを溶媒から取り担し、フードの下におき24時間、電流で風光する。それからサン

プルをさらに室温で24時間、真空下において乾燥させる。乾燥後、サンブルの重 量を測定し、減量データから結合ゴム量を計算する。

- 2. 順6: (本発明開示ならびにクシームでの使用の如く、順6:以大然ゴムの ゾル部分の平均分子量を意味している。分子量測定の標準的在GPG法は次の予順 に従い行う:
 - Polymer Laboraotries, UK社製の10μm 106オングストロームカラム 2本、10μm 500オングストロームカラム 1 木、10μm混合ペッドカラム 1 木を田倉する。
 - 2. 2 紫外線検出は215nmで行う。

- 2. 3 溶媒はテトラヒドロフラン (THF) を用いる。
- 2. 4 遵度は通常2mg/ml THF。
- 5 サンプルをTHE内に3日間放置し溶解し、BHTで安定化する。
- 2. 6 溶液を遠心分離してゲルと上澄に分け、上澄をカラムにかける。
- 2.7 サンプル調整 サンプルはゾル濃度が0.5~0.05重量%の範囲になり、分子量分布を正確に測定するため良好な検出器応答を得るように工夫されている。使用する充填剤別に、次の式を用いてサンプル重量を補正する:

サンプル重量= (100±使用充填剤(phr))。

20/100 mg - / - 2 mg

サンプルをUV運断パイアル内に入れて、4mLの女定化チトラとドロフ ラン (THF) を含む0.02%プテル化ヒドロキシトルエン (BTH) で3日 関溶解する。溶解工制から大部分のゾル部分を含む上陸をテフロン製 連心チューブに移し、Avant130 (Beckman) 速心分離装置を用いて60 分間、26,000回転/分(最大量力加速度57,500gに相当)で選

心分離する。この重力加速度では、ゲル相の大部分が沈殿するためにゲルーフリーの上海を得ることができる。このゲルーフリー液を1:5に希釈して、再度THFで安定化する。この時点でサンプルをGPUパイプルに移し、Waters717自動サンプルを買(Water Corporation, Wilford, Massachusetts, USA)内に入れてGPC試験のための調整を行う。分子量決定、続いて、ゾル部分の重量平均分子量網(**)を決定する。Milleniumソフトウにアーを利用して(Waters Corporation, Milford, Massachusetts, USAより入手できる)、15分と35分の時間増分範囲の谷一谷(valley-to-valley)モードによりベースラインを決定した。この時間増分は、移動相流速を0.75mL/分とした上記パラグラフ2.1 記載のカラムに適している。納得いくベースラインが得られたら、次に分布を決定する。湾川時間を分子量に変換する。市販の標準物質(EasiCal Polymer Laboratories, U. K.)から作製したボラスチレ

ン液を用いて、極めて狭い分子量分布を持った各種の分子量シリーズを含む形で調整した。ポリスチレン分子量からポリイソブンン分子量当量への変換は、Benoitと共同研究者らの一般計算法に基づき行う。流体力学半径は分子量と固有の粘度の植に比例する。ポリスチレン分子量をポリイソブレン当量に変換した後、キャリブンーション山線から純欠分子量と溶出時間との関係を導く。標準物質をサンブルと同一条件下に流し、標準物質データとの最適合に基いて、特定の溶川時間について分子量を削り付ける標準物質を得る。一度分布に与づいて時間から

分子量への変化があった後はWaters milleniumソフトウエアーにより 適当な分子量平均が計算される。

- Mooney精度:標準的操作法は配(1-4)@100℃に従い行う。
- 4. 試験サンプル加硫条件:試験片を下記時間150℃において加硫した:
- 4. 1 拡張シート:20分
- 4. 2 ンジリエンス:23分
- 4.3 硬度
- 4. 4 発熱性: 25分
- 5. 分散: Cabot分散デャート法を用いた50×顕微鏡写真による主観評価(AST M D2663)

 ### D2663)

 ### D2663)

 ### D2663)
 - 6. 応力一歪み:BS903:A2とIS037で試験した。
 - 7. 研度: ISD48 (1994) 、温度23℃で温暖した。
- 8. レジリエンス: B5903: A 8 (1990) 、方法A、温度23℃(8 mmi 前取り円 継ば験片) で試験した。
 - 9. 発熱性: ASTM D623、方法Aで試験した。
 - 9. 1 開始温度:23°C
 - 9. 2 静荷证: 241bs
 - 9. 3 ストローク: 0.225インチ
 - 9. 4 周班:30Hz

9.5 試験時間30分

10. ran δ: Rhoomstries ビモデル ADSI で測定。埋告値は最大 ひずみ袴曲値である。0°、30°、60°、1Hz、0.1%から60%でのひずみ袴曲

11. **集製生長抵抗:ASTM D3629 94**に従い測定

実施例A

エラストマーマスターバッテは本発明に従い作製した。具体的には、エラストマ・マスタ・バッチはCabot Corporationより人手可能な市販等級N234のカーボンブラックから成る52.5phr充填削とマーレシア産の標準的な天然ゴムフィールドラチックスより作製した。天然ゴムフィールドラチックスの特性を下記表した示す。

添加物	%乾燥	%総		窒素	揮発性	NI(114)	ı
	ゴム	固形物	%灰分	pp∎	脂肪酸	@100C	ı
0, 15%HNS^	28, 4	34, 2	0,38	0, 366	0, 652	68	
O, 3%NH3							l
ZnO. TMTD*	!						l

表 1 天然ゴムラテックスの特性

- a HNS: ヒドロキシアミン中性硫酸塩、Mooney粘度安定化剂。
- b ZnO/TMTD: 生物学的保存初として使用、近常は0.025%。 1

1 の混合物

完全な化合物配合を下記表2に示す。また代表例としては加縮中の加流もざり に優れた抵抗性を有することが知られている市販のトラック用トレッドタイヤが ある。

表で、マスターバッデ料成

成分	重量比
J15	100
カーボンブラック	52. 5

台 ift

165.5

3.0

エラストマーマスターバッチ製造装置は、本質的には前記図1と7記載の装置 に同じである。スラリーノズルチップ(図子の参照番号167)は0.2インチの軸長を 有する直線部(図7、参照番号168)を持つ直径0.039インチのものである。擬間ゴ ムゾーンは直径が0.188インチで、混合ゾーンからその出口までは定直径でその 軸長は0.985インチである。マスターバッチの調整の詳細を以下に示す。

- カーボンブラックスラリーの調整。機律器を備えたカーボンブラックスラ リータンクの中でカーボンブラックのバッグを増イナン水と混合する。横種報法 よりペレットは断片化され、12.5重量%のカーボンブラックを有する粗いスラリ 一が形成される。作業中、このスラリーを連結的に空気隔膜ポンプを用いて汲み 上げて最初の分散のためにコロイドミルに送り込む。続いてスラリーは先送りキ ッピティーポンプにより水モジナイザー。具体的にはAPV Gaulin。IncのMBは、 モジナイザーに送り込まれる。ホモジナイザーにより漕らかに挽かれたスラリー ができる。ホモジナイザーから混合ゾーンへのスラリー液の循連はホモジナイザ 一の速度により設定され、ホモジナイザーは高陽圧交換系ンプとして機能する。 速は Micromotion®マスフローメーターを用いてモニターする。カ
- ーボンブラックスラリーは50から100ps [gの範囲の圧でホモジナイザーに供給さ れ、そしてホモジナイゼーション圧は4000psigに設定されるため、結果としてス ラリーは混合ゾーン内に4.1~4.41b/分の流量と、およそ130ft/秒の速度で吹 き込まれる。
- 2. ラテックス供給 ラテックスは100ガロンの加圧供給タンクに注入された 。注入するまえにラテックスには酸化防止乳剤を加えた。酸化医止剤は0.3ohrの トリスノニルフェニル亜リン酸塩(TMPP

- うと0.4phc Santoflox® 134(アルキル アリルロ フェニシンジ アミン混合液)から成るものを加えた。各酸化防止剤は、酸化防止剤100に対して3の剤合にオンイン酸カリウムを加え、水酸化カリウムで対象3よそ10に整えた15重量気剤として調整した。また、3phr増量油も加えた。空気圧(51psig)を利用して供給タンクからラデックスを選出ば広反応器の混合ゾーン内まで移動させた。ラデックスの流速は3.2から3.41bs/分とおよそ3.8フィート/砂であり、Micropotionをマスンワーメーターとゴム脚チェーブピンチバルブにより自動的に計測、調整された。カーボンブラックスラリー供給速度に対するラデックス体給速度比を適切に維持して、所望されるカーボンブラック配合量52.5phrを供た。
- 3. カーボンブラックとラテックス混合。カーボンブラックスラリーとラテックスは、ラテックスをカーボンスラリー内に加えて混合した。作業申はカーボンブラックをラテックスと機能した混合物に充分に混合した。乗らかい、湿ったスポンジ状の経所づよの"ワーム、螺旋体》"が経所づよ反応器から出てくる。
- 4. <u>脱水</u> 擬間ゴム反応器から放出された減ったクラムのおよそ79%が水である。湿ったクラムは膨水抑用し器(The French Oil Mill Machinery Company、同約3.5インチ)により湿潤度およそ5~10%に低水される。押用し器内で、混ったクラムは圧縮されクラムより水が絞り出されて、抑出し器のドラムのスロットから出てくる。
- 5. 吃燥と冷却。脱水されたクラムは第二排出し器内に落下し、再度圧縮、加 熱を受ける。クラムが利用し器のダイブレートを通り炸裂する時に水も飛散する 。生成物の押し出し温度はおよそ300°Fで、水分含有量はおよそ0.5~1 重量分 であった。熱い、依頼したクラムは、空気圧で振動するコンペヤーによりおよそ 100°Fまで急速に冷却した(およそ20秒)。得られた乾燥したクラムはおよ

そ66.0重量%の周形ゴムとおよそ33.0重量%のカーボンブラックを含んでいた。 実施例 B

対照のマスターバッチを乾燥素練り法を用いて測製した。対照は天然ゴムがラ テックスではなくSMR10であること以外は実施例A(前記表2参照)と同一成分 から調製した。これは10phrのカーボンブラックを用いて50rpmで00C Banburyミキサー(わよそ3kg)中でゴムを素練りして調整した。素練りなおよそ3分間行い、合併800MJ/m³であった。

実施例Aと実施例Bの比較

実施例Aのマスターバッチならびに実施例Bの対照マスターバッチはOOC Banb uryミキサーロで2段階の混合操作を行いそれぞれ混合された(およそ3kg)。 下記表3に、第一段性の混合手順を示す。実施例Aのマスターバッチでは混合手 順に変更あることが分かる。

뺘몕 実施低Λ 実施例B (分) 乾燥混合対照 0.0 全ての成分 素練り前のゴム 0.5 カーボンブラックと油 1.0 博引 1.5 残留成分 2.0 2.5 掃片 3.0 X およそ 700NJ/m * で およそ 1,000MJ/m " で 放口 放出

表3 第1段階混合手順

第二段階では、下記表4に示す加錠剤を500MJ/m3の混合サイクルにて加えた

17.4	HRVGI	#Klarck &	discount
表4	「大学」と	特加統	3K43 UH

成 分	<u>重量比</u>
第1段階配合物	165.5
Goodyear Winstay 100 (酸化防止剂)	1.0
TBBS(イオウ促進剤)	1.8

(63) <u>イ</u>オウ 1.0 169.3 습 취

即ち、実施例Aのマスターバッチの混合に必要なBanburyの混合エネルギーは 実施例Bの対照材料を素練りし混合するのに必要なBanbury混合エネルギーのお よそ53%であった。投入エネルギーが少なくなる一方で、実施例Aの材料は極め て良好なマクロ分散を示し、またそのゾル部分の分子量(重量平均)Masaiも対 恩のそれに比

べ有意に高かった。これらのデータを下記表るにまとめた。

表 5 混合ならびに加強データ

サンプル		にネルギー					
	素練り前	第一段階	最終	合計	第1段階	最終	平均分了量
実施例A	3	694	500	1, 194	: 102	72	444, 900
実施例 B	800	965	500	2, 265	. 92	37	327,000

加硫(エージング無し)した実施例Aと対照材料についての追加試験の結果を 下記表6に元才。

表6 迫加試験データ

サンプル	硬度 100	%モジュラス	300%	モジュラ	ス 関	張強さ
		(WPa)	1	(MPa)	0	(Pa)
実施例A	71	2. 82	····	16.1		28. 7
実施例片	Y2	3. 12	;	16.2		28. 5
サンプル	破断は伸び	レジリエンス	発熱性	ħ	大 tan ó	;
	(%)	(%)	(°C)	60°C	30℃	0℃
実施例A	526	56. 5	70.5	0.203	0. 240	0.290
実施例B	511	57, 6	76, 5	0, 206	0, 236	0, 286

実施例 C

エラストマーマスターバッチは本発明に従い作製した。具体的には、エラスト

マーマスターバッチはCabot Cornorationより入下町

他な 戸販 等級 Rogal * 660のカーボンブラックか ら成る 55phr 充壌 初さマーレシア産の標準的な天然ゴムフィールドラテックスより作製した。配合 組成 (少量通常使用するラテックス添加物は除く) を下記表7に示す。

表7 マスターバッチ配合

成 分	重量比
-J14	100
カーボンブラック	55
Santoflex134(酸化防止剂)	0.4
TMPP(/酸化防止剂)	0.3
台 計	155.7

エラストマーマスターバッチ製造装置は本質的には前記図1、3と7記載の装置に同じである。スラリーノズルチップ(図7、参照番号167参照)な0.2インチの軸良を有する直線的(図7、参照番号168参照)を持つ直径0.025インチのものである。選回ばムゾーン(図3、番号53参照)は直径0.188インチ、軸長およそ0.985インチの第一部(一部混合ヘッド内に、また一部がそれに裕着した炎山部内にある):直径0.266インチ、軸長1.6インチの第二部、直径0.376インチ、軸長2.256インチの第二部;および直径0.532インチ、軸長3.190インチの第四部から構成されている。さらに、それぞれの部分を接続している同軸の気が平滑を部分がある。マスターパッチの調整の詳細を以下に示す。

1. カーボンプラックスラリーの調整、提評器を備えたカーボンプラックスラリータンクの中でカーボンプラックのバッグを源イオン水と混合する。 携律器によりベンットは断片化され、14.9重量%のカーボンプラックを有する粗いスラリーが形成される。 この粗スラリーはパイプライングライングーにより再循環される。 作業中、このスラリーを連続的に空気隔壊ボンプを用いて汲み上げて最初の分散のためにコロイドミルに送り込む。 続いてスラリーは先送りキャビティーボンプによりホモジナイザー、具体的にはMicrofluidics International CoporationのMicrofluidizerモデルM210を用い

て、加圧し、せん断して清らかに挽かれたスラリーができる。このマイクロ送液 装置から混合プーンへのスラリー液の流速はマイクロ送液装置の速度により設定 され、マイクロ送液装置に高陽圧交換ポ

ンプとして機能する。スラリーの微導は Nicronotionをマスソローメーターを別いてモニターする。カーボンブラックスラリーはおよそ130psigの 圧でマイクロ送液装置に送られ、アキュムンイターでの排出圧が300psigに設定 されているのに対して、アキュムンイターへの利用圧が3000psigに設定されているのに対して、アキュムンイターへの利用圧が3000psigに設定されるため、結果としてスラリーは混合ゾーン内におよそ3.91b/分の流量と、およそ30 Oft/秒の速度で吹き込まれる。

2. <u>ラテックス供給</u> ラテックスは55ガロンの加止供給タンクに注入された。 注入する事実にラテックスには酸化防止乳剤を加えた。酸化防止剤は0.3phrのト リスノニルフェニル重リン酸塩(TMPP)

と 0.4phr Snatoflex® 134 (アルキル アリル p フェニレンジ アミン混合液) から成るものを加えた。各核化断止剤は、核化断止剤100に対し で4の割合にオンイン酸カリウムを加え、水酸にカリウムで囲をおよそ10に整え た40重量系乳剤として調整した。ペリスタリックポンプを利用して供給タンクか のラテックスを凝固ゴム反応器の混合ソーン内に移した。ラテックスの流速は3. 2~3.31bs/分とおよそ3.9フィート/秒であり、Endress—Hauser(Greenwood, Indiana, USA)マスフローメーターを用いて計測した。カーボンブラックスラリー し結連族に対するラデックス供給速度比を適切に維持して、所望されるカーボ ンブラック配合量55phrを得た。

3. <u>カーボンブラックとラテックス混合</u>。カーボンブラックスラリーとラテックスは、ラテックスをカーボンスラリー内に加えて混合した。作業申はカーボンブラックにラテックスと凝結した混合物に充分に混合した。乗5かい、湿ったスポンジ状の繋倒づ去の"ワ

- ーム(螺旋体)"が凝固ゴム反応器から出てくる。
- 4. <u>膨水</u> 緩固ゴム反応器から放出された湿ったクラムのおよそ78%が水である。湿ったクラムは脱水抑圧し器(The French Oll Mill Machinery Company、

π谷43.5インチ)により青棚度およそ12~13%に繋がされる。押出し器内で、湿ったクラムは圧縮されクラムより水が絞り出されて、押出し器のドラムのスロットから出てくる。

5. <u>乾燥と冷却</u>。脱水されたクラムは第二押出し器内に落下し、再度圧縮、加 熱を受ける。クラムが押出し器のダイブレートを通り炸裂する時に水も飛散する 。生成物の押出し温度はおよそ280°F~370°Fで、水分今有量はおよそ0.3~0 .4爪中場であった、熱い、乾燥したクラムは、空気圧で振動するコンペヤーによ りおよそ100°Fまで急速に冷却した(およそ20秒)。得られた乾燥したクラム はおよそ66.0重量等の間形式Aとおよそ33.0爪車場のカーボンブラックを含んで いた。

実施例DとE

2 種類の対似のマスターバッチを乾燥素練り法を用いて調製した。用いた対似は、実施例DでのゴムがラテックスではなくRSS1 MRであること以外は実施例C(前記表7 参照)と同一成分から調製した。実施例EのゴムはSMR10 MRである。それぞれ、ゴムをBR Banburyミキサーを用いて素練りして作製した。実施例Dのゴムは118rpm、10分間で素練りした。実施例Eのゴムは77rpm、4分間で素練りした。

実施例C、D、Eの比較

実施例Cのマスターバッテならびに実施例DとHの2種類の対照マスターバッ テ球BR Banburyミキサーを用いて混合した。下記表8に混合手順を示す。

表8 混合手順

マスター	素練り前	第1段階混合	第日段階
バッチ			(最終) 施合
実施例 C	***	無	BR Banbury
			77con, 4.59
実施例D	ВК Вапъигу	BR Banbury	BR Banbury
	nixer118rpm	mixer 77rpm	77 con, 4, 5 /3
	103}	3 5)	/ 2
実施例じ	BK Banbury	BR Banbury	BR Banbury
	mixer 77 r pm	mixer 77rpm	77rpm, 4.5分
	4.53	8 5)	/2

配合組成を下記表9に示す。

表 9 第日段階加硫剂添加

成 分	重量比
実施例イマスターバッチ、又は	
実施例5又は6の第1乾燥混合体	155
Azo 66(悛化並約)	4.0
Hystrene 5016 (ステアリン酸)	2.0
Santoflex13(酸化防止剂)	2.0
耐光性改善剤(ワックス)	2.0
Wingstay100(酸化防止剂)	1.0
SantocureNS(イオウ促進剤)	1.8
<u>/</u> */	1.0
合 副	168.8

上記3 種類の混合物は加備戻りも少なく、良好に加備された。投入エネルギーが少なくなる。方で、実施例6の材料は乾燥混合対照

に比べて極めて良好なマクロ分散を示し、またそのゾル部分の分子量(重量平均) 鵬。」も対照のそれに比べ有意に高かった。これらのデータを「記表10にまと めた。

表10 混合ならびに加硫データ

	実施例C	実施例D	実施例 E
マスターバッチの特性	l		
Mooney社度	125	124	126
ML (1 + 4) @ 100C			
結合ゴム	50	32	44
(%)			
MV _{so} (×10)	0.678	0.466	0.463
未分散面積 %	0, 12	1. 48	2. 82
(D%)		i	
配合物特性			
傾實	62	45	62
100%モジュラス	239	315	270
(ps:)			
300%モジュラス	1087	1262	1216
(pst)			
引張強さ	4462	1099	4374
(ps:)			
伸び、%	675	59 1	600
最大 tanδ	0.189	0. 237	0.184
の€0℃ (歪み湾曲)			
角裂生長速度	0.8	5.0	5. 8
(cm/100万回転)	:	:	

追加試験と比較

本発明の好適なエラストマー複合体は上記に開示した装置と方法により作製される。具体的には、新規マスターバッチ配合物は大然ゴムラテックスとカーボン ブラック売取引より形成され、同一あるいは同様の直発材料から形成された従来 配合に主べ極めたり好たマクロ分散及び/又は天然ゴム分子量を有する。図8法 は、これら好適なマスターバッチ配合物に用いられた各種カーボンブラック充填 剤の表面積とストラクチャー、具体的にはASTM D3765085当たりのカーボンブラ ック1 g 当たり平方メーターとして示されているCATB表面積、とASTM D2414の方 ーボンプラック100g当たりのDBPの立方センチメーターとして表されたジブチル フタンイン酸塩吸収(DBPA)値が示されている。図8はカーボンブラックの異な る領域毎によつに分けられると考えられる。領域上には低ストラクチャーで、表 面積が大きいため天然ゴムやその他の従来の乾燥混合法で用いられていたエラス トマー中への分散が最も困難であるカーボンブラックが含まれている。このため 、領域1のカーボンブラックはその他のカーボンブラックの様に広く市場で用い られてはいない。従来の乾燥混合法を利用して領域上のカーボンブラックから作 製したマスターバッチならびに加硫処置エラストマーは、マクロ分散が不良であ り、多くの場合網。」も低い。領域日のカーボンブラックは領域1のものに比べ て高ストラクチャーを有している。通常、この領域にあるカーボンブラックは自 動車タイヤ等に用いられる天然ゴム内では良好な分散を示すが、長い間乾燥湿合 すると天然だんのMWsaiは大きく低下する。図8の領域IIIのカーボンブラックは そのストラクチャーに出して小さな麦面積を有している。従って、このカーボン ブラックに乾燥湿合によって十分を天然ゴム内への分散を得る時に使用されてい るが、この場合でも不要の確認」の低下が起こる。

図8のこれる3領域のカーボンブラックの分散、具体的にはマクロ分散は木が門 開示のエラストマー複合体の中では大きく改善され、好道な実施模様では天然ゴ ムの順。1も顕著に増加させることができる。

対照サンフル1-443

本発明のエラストマー複合体と比較することを口的に次の操作により乾燥混合 によるマスターバッチ対照サンブルの調整を行った。

1. 天然ごムの素練り

広範囲の分子量を持った乾燥マスターバッチを調整するために、市販天然ゴム (RSS1, SMR CV、とSMR110) ベールを次の条件に従いBRパンプリーミキサーで前 素練込みした(空道係数:0.75);

表11 天然ゴム素練り条件

サンブル	素練り	ローター速度	冷却水	素練り時間
コード		(rpm)		(分)
M 1	なし			
M 2	あり	77	燙水	4
М 3	むり	118	漫水	6
М 4	あり	1-8	漏水	10

2. カーボンブラックと前素練り込み天然ゴムの混合

様々のレベルのマクロ分散値を持つ天然ゴム乾燥マスターバッチを調整するために、BRバンブリーミキサーで以下の様な混合作業を行った。充度係数は0.70であった。マスターバッチ成分と混合手順を下記図12に示け、

表12 天然ゴム乾燥マスターバッチ組成

成 分	phr
	(ゴム重量 100に対する重量分量)
天然ゴム	100
カーボンブラック	下記参照
油	下記参照
Santofex (酸化物止剤)	0. 4
TNPP (酸化防止剤)	0. 3
混合手順	
0分:前素練り込み天然	8ゴム(77spm, 45C)を加える
1分:カーボンブラック	7、油、酸化防止剤を加える

M1~M4の前素減り込み天然ゴムサンブルを下記図13表に示すように様々な 時間混合して、様々なマクロ分散ンベルを得た。例えば、サンブルコード表13の M201は、前素額り込み天然ゴムM2 (上記、表11参照)を10分間、表12の成分と 混合して得た対照コントロールである。

表13 混合時間

乾燥NR素練り	前素練りNR	混合時間 :
サンプルコード	22 2/6 1/2 2 1/2	1
M 1 D 4	M I	4
M 1 D 3	1 M	6
M 1 D 4	M 1	8
M 1 D 1	М 1	10
M 2 D 4	M 2	4
M 2 D 3	M 2	6
M 2 D 4	M 2	8
M 2 D 1	M 2	10
M 3 D 4	м з	4
M 3 D 3	м з	. 6
M 3 D 2	м 3	8
M 3 D 1	М 3	:0
M 4 D 4	M 4	4
M 4 D 3	M 4	6
M 4 D 4	M 4	8
M 4 D 1	M 4	10

3. 天然ゴム素練り対照サンブルの最終混合

配合物の性能評価のために、表13の乾燥素練り天然ゴムマスターバッチ対照シンフルに、表14に示す方法に従って追加の成分を加えた。

表14 最終混合時の追加成分

뮾	-
4. 0	
2. 0	:
2. 0	
2.0	
0	
∴, 8	
1,0	
	4.0 2.0 2.0 2.0 1.0 1.8

混合物な通常の加硫技術により、完全に加備されるまで、通常な10~30分間15 0℃で加硫した。この点に関し、上記表14に示す方法も含めて同一あるいは実質同一であるの最終混合方法により、全ての対照サンプルをおびに下配の方法により 割等された全ての本発明のエラストマー複合体サンプルを混合し、加硫し、そしてその特性と性能について記憶した。

以下に示す表15 23には、対照サンブル1~443のゾル分子量刷601とマクロ分散10(%)を示している。サンブルは使用されたカーボンブラックの種類によりグループ分けされている。表中、サンブルは使用されている大然ゴムと加えられたカーボンブラックならびに抽煙にグループ分けされている。表見用しは、標準的革命名無約に従って記載した。即ち、例えば表15の見出し "N330/55phr/0" は55phr N330カーボンブラック、油無しを意味している。表の劇見出しには使用した天然ゴムが示されている。具体的には、対照サンブル1~450は、標準的等級の天然ゴムが示されている。具体的には、対照サンブル1~450は、標準的等級の天然ゴムの技術記載は広く入手可能であり、例えばLippincott and Peto」Inc

(AKron, Ohio, USA)より出版されているRubber World MagazineのBlue Bookよ り人手できる。前素練り込みする前の天然ゴムの分子星MM+o((M I) および様 々な程度の前素練り込みを行った後の分子星(M 2 - M 4)も表15 23に示した

(73)

表 15

			N 330/3	55 p hr/ 0		
		RSSI			SMRCV	
コード	サンブル	XX "" 1	D (%)	サンブル	Mr	D (%)
	番号	(K)		番号	(K)	
M :		1200			971	
M 2		932		:	725	
M 3		864			596	
M 4		485			482	
M · D 1	1	465	4, 24	17	426	4, 85
M:D2	2	571	9. 7C	18	467	8, 89
M: D3	3	706	4, 79	19	48€	4, 86
M · D 4	4	770	4, 52	20	535	4, 78
M 2 D 1	£	445	8. 60	21	880	2, 44
M 2 D 2	€	490	2. 68	22	393	3.71
M 2 D 3	7	512	3, 68	23	433	4, 30
M 2 D 4	8	581	3, 93	24	498	ā, 81
M 3 D 1	9	878	1. 83	25	342	3, 79
M 3 D 2	10	402	2. og	26	358	4. 35
M 3 D 3	11	407	2, 98	27	371	ā, 5ō
M 3 D 4	:2	452	8, 85	28	408	ā. 01
M 4 D 1	13	311	3, 63	29	311	3, 66
M 4 D 2	14	337	3, 40	30	325	ā, 31
M 4 D 3	15	562	a. 03	₹1	341	ə. 91
M 4 D 4	16	332	5. 23	32	369	5, 67

(74)

表16

		B⊥a	ick Pearl	800/55phr/	n n	
		RSS1			SMRCV	
コード	サンプル	NA" 1	D (%)	サンブル	M¥,.,	D (%)
	番号	(K)		番号	(K)	
MΙ		1041			869	
M 2		786			662	
ма		663			491	
M 4		527			420	
M 1 D 1	113	507	12, 20	- 29	418	ā. 15
M 1 D 2	114	851	15, 10	130	482	4. 94
M 1 D 3	115	700	10, 20	131	515	6, 93
M . D4	116	786	ā, 12	182	583	8, 74
M 2 D 1	117	420	ã. 6ã	- 83	403	2. GC
M 2 D 2	118	441	6. 50	134	438	2. 74
M 2 D 3	119	ċ49	7. 70	135	431	2, 83
M 2 D 4	120	€06	ā, 88	13€	530	3, 88
M 3 D 1	121	287	3, 26	137	366	2. 38
M 3 D 2	122	409	2. 93	138	378	2, 83
M3D3	123	456	3. 61	139	399	3. 04
M 3 D 4	124	483	4, 61	140	431	2. 39
MADI	125	339	2. 13	141	311	2. 22
M 4 D 2	126	367	2, 23	142	332	2. 27
M 4 D 3	127	360	2, 60	143	344	2, 27
M 4 D 4	128	403	1. 96	144	390	2, 73

(75)

表17

	N 351	/33phr/2	?Ophr
		RSS1	
n = 8	サンフル	MT.o.	D (%)
	番号	(K)	
M 1		1300	
M 2		803	
м з		601	
M 1 D 1	401	854	2.08
M 1 D 2	402	969	3.41
M 1 D 3	403	1040	3.68
M 1 D 4	404	1130	4.91
M 2 D 1	405	548	1. 15
M 2 D 2	406	868	2.16
M 2 D 3	407	675	2.98
M 2 D 4	408	721	4. 70
M 3 D 1	409	285	1, 10
M 3 D 3	410	537	2.17
M 3 D 3	411	535	2, 45
M 3 D 4	412	558	4.06

(76)

表18 A

		Re	gal 250/	55phr/0		
-		RSS1			SMRCY	
□ -	サンプル 番号	(K)	(%)	サンプル 番号	¥,., (K)	D (%)
м 1		1332			1023	
M 2		89€			748	
М 3		603			581	
M 4		408			504	
MIDI	33	585	6.95	49	609	1, 93
M 1 D 2	34	669	8.03	ãO	034	3. 29
M 1 D 3	35	759	10.5	อิ1	681	2, 21
MID4	36	89€	14.1	52	702	4.09
M 2 D 1	37	580	2, 71	53	539	2, 14
M 2 D 2	38	602	2. 61	54	569	2. 72
M 2 D 3	39	631	3.61	55	587	4. 75
M 2 D 4	40	667	5, 43	56	ນ 9 ນ	6. 25
M 8 D 1	41	467	1,53	57	466	2.88
M 3 D 2	42	476	2.09	58	449	3. 19
M 3 D 3	43	493	2.32	อ ์ 9	464	4. ō3
M 3 D 4	44	495	3, 54	60	500	6, 89
M 4 D 1	45	372	1,53	61	423	2. 89
M 4 D 2	4€	382	2.09	62	433	3, 42
M 4 D 3	47	381	2, 32	63	437	4. 39
M 4 D 4	48	403	3, 54	64	447	4.73

(77)

表16日

	Re	ga1 250/	65/0	Re	gal 250	/75/0	Re:	ga1 250	/65/10	
		RSS1			RSS1			KSS1		
コード	サブル番号	Wred (K)	D (%)	・シブル 番号	(K)	D (%)	∜/プル 番号	(K)	D (%)	
М 1		1138			1138			1138		
M 2		901			901			901		
М3		660			660			630		
M 4		483			483			483		
M1D1	65	570	1. 50	81	539	2.87	97	631	1, 89	
M1D2	66	622	3. 25	82	624	4.50	98	702	2.69	
M1D3	67	707	7. 50	83	685	1.17	99	741	3.14	
M1D4	68	788	4, 77	84	763	11.35	100	822	5, 24	
M 2 D 1	€9	534	1. 62	85	484	4. 32	101	593	0. 91	
M 2 D 2	70	548	4. 19	86	512	4.96	102	572	3, 48	
M 2 D 3	71	585	4, 31	87	557	4.71	103	612	4, 23	
M 2 D 4	72	621	6, 21	88	605	1.85	104	664	5, 35	
M3D1	73	459	3, 64	89	429	2.27	105	507	2, 65	
M3D2	74	469	5. 79	90	446	2.68	106	544	2.96	
M 3 D 3	75	511	5. 80	91	466	3, 46	:07	535	8, 69	
M 3 D 4	76	541	9. 13	92	491	5. 22	108	624	3, 27	
M4D1	77	380	2. 34	93	368	2.11	109	416	1, 65	
M 4 D 2	78	392	2.86	94	372	3, 13	. ::0	413	3, 18	
M 4 D 3	79	399	4, 59	95	375	2.92	221	418	6, 96	
M 4 D 4	80	395	4.57	96	388	2.92	:12	441	6, 48	

(78)

表 19

			N 326/5	5 p hr/0		
		RSS1			SMRCY	
⊃ – K	#27# 番号	MW	D (%)	サンブル 番号	(K)	D (%)
M 1		1200			1060	
M 2	i	103C			984	
М 3		724			777	
M 4		635			644	i
M 1 D 1	145	5ēC	3. 49	161	644	1. 15
M 1 D 2	146	636	3.54	162	661	1. 32
M 1 D 3	147	650	5, 39	163	697	1. 35
M 1 D 4	148	724	4, 79	164	732	2, 01
M 2 D 1	149	517	3.16	165	59C	1.50
M 2 D 2	150	572	2, 41	166	621	1.56
M 2 D 3	151	613	3. 11	167	641	2. 22
M 2 D 4	152	69€	4, 37	168	676	2. 31
MI3D:	153	489	2, 78	169	551	1, 22
M 3 D 2	154	521	1.93	170	550	1.62
мзрз	155	504	3.14	171	553	2.06
M 3 D 4	156	538	2.81	172	578	2.68
M 4 D 1	157	415	1.74	173	487	1.96
M 4 D 2	158	447	2, 17	174	495	2. 22
M 4 D 3	159	466	3, 13	175	505	2.99
M 4 D 4	160	469	2.93	176	526	3. 3 7

(79) 表 2 C

N 110/55phr/0 RSS1 SMRCY \$27A サンプル $\pi - \mathbb{R}$ NY. D MY (K) D 番号 (%) (%) 番号 937 730 M 1 M 2 764 653 M 3 569 541 M 4 449 463 M 1 D 1 369 360 1.24 385 334 1.28 M 1 D 2 340 426 2, 50 386 339 1.60 490 2, 69 387 1.42 M 1 D 3 371 372 M: D4 372 618 4,68 388 413 2.80 M 2 D 1 373 340 0.69 389 309 0.72 1. 17 M 2 D 2 374 356 0.85 390 314 395 0.90 391 342 1.27 M 2 D 3 375 M 2 D 4 376 433 1.17 392 380 2.94 M 3 D 1 377 295 0.81 393 271 6.94M 3 D 2 378 313 1, 27 394 292 0.93 379 1, 20 395 1.43 M 3 D 3 333 314 M 3 D 4 330 353 1.35 396 351 1,77 M 4 D 1 331 255 1.12 397 260 6.74 M 4 D 2 332 269 1, 14 398 267 0.93 399 1.49 M 4 D 3 383 287 1.30 284

1.67

400

297

1.83

M 4 D 4

384

316

表21(A)

表21(日)

	S 6	74C/55p	hr/O			S 6	740/55p	hr/O
:1 - F	:	RSS1		1	:i − F		SHRCV	
	サンブル 番号	(K)	D (%)			サンブル 番号	(K)	1) (%)
Жı	İ	1080			М1 .		873	
1/2		837			M 2		754	
КЗ		724			из		571	
)(4		532			¥4		444	
M 1D1	412	515	1.24		M1D1	428	488	0. 25
M1D2	413	556	1.32		M 1 D 2	429	441	0.36
M1D3	414	633	1.41		N 1 D 3	430	467	0.34
M1D4	415	732	1.43		W1D4	431	540	0. 84
M2D1	416	433	3. 86		M2D1	432	399	0.35
M2D2	417	451	o. 90		11202	433	399	0.41
M2D3	418	495	1, 53		M2D3 ;	434	422	0.62
M2D4	419	542	2. 15		M2D4 :	435	469	0.44
MSDI	420	405	3.25		жарт ,	436	340	0.44
M3D2	421	418	0, 90	i	M3D2	437	363	C. 81
M3D3	422	447	9. 75		NSD3	438	377	0.89
M3D4	423	469	9. 73		N3D4	430	403	0,86
M4D1	424	371	J. 21		¥4D1	440	363	0, 65
M4D2	425	387	9, 43		¥4D2	441	328	1.05
M 4D3	426	382	9, 30		¥4D3	442	342	1, 52
3 4D4	427	396	9. 56		N 4D4	443	3€0	1.99

表22(A)

	Rega1 660/55ph=/0									
		kss:			SMRCV			SMR10		
コード	サンブル	W (K)	D (%)	サンフル 番号	(K)	D (%)	杉/M 番号	Ж. (К)	D (%)	
M 1		1110			836			740		
M 2	1	844			709			632		
M 3		609			584			492		
M 4		522			513			416		
MiDi	177	674	8, 35	193	564	1, 87	209	501	9, 54	
M 1 D 2	178	792	7. 89	194	611	2.50	210	572	6, 68	
M1D3	179	891	8. 53	195	708	3.08	211	631	7. 37	
M1D4	180	676	7. 46	196	671	2.31	212	594	7, 18	
M 2 D 1	181	598	8, 56	197	520	5. 28	2 13	453	2. 82	
M 2 D 2	182	602	3, 89	198	558	1.85	2 14	483	4.57	
M 2 D 3	183	697	6. 40	199	603	2. 88	215	ემე	3, 92	
M2D4	184	659	5, 71	200	541	4.25	216	550	5, 68	
M3D1	185	473	2. 03	501	486	2.79	217	395	2.13	
M3D2	186	566	1. 66	202	482	3, 76	218	333	1, 98	
M3D3	187	562	1. 94	203	504	3. 54	219	443	2, 49	
M3D4	188	559	4. 33	204	526	2, 41	220	449	1, 90	
M 4 D 1	189	401	2.18	205	415	3. 16	221	335	1.49	
M 4 D 8	190	426	1, 72	206	418	2.92	222	345	1. 71	
M4D3	191	466	1, 48	207	416	2,80	223	363	1. 78	
M4D1	192	449	3, 57	208	465	3. 13	224	374	2. 35	

表22(B)

ſ	l Re.	 gal 660/	45/0	Rej	şal 660,	65/0	Re	gal 660	765/10	
		RSS1			RSS1			KSS1		
20.18	かか 番号	(K)) (%)	かか番号	(K)	(%)	もかか。 番号	(K)	D (%)	
М1		1245			1245			1245		
M 2		876			876			876		
М 3		€25			625			625		
M 4		482			482			482		
M1D1	225	€46	3, 45	241	563	14, 55	257	639	1.63	
M 1 D 2	226	697	3.04	242	638	14.09	258	699	3, 55	
M1D3	227	762	7. 70	243	691	13. 64	259	814	5. 44	
M1D4	228	830	6, 75	244	790	11. 26	260	764	11, 25	
M 2 D 1	229	574	4. 79	245	469	5. 88	261	572	2. YY	
M 2 D 2	230	589	3, 92	246	507	7, 31	262	580	4. 39	
M 2 D 3	231	636	6. 41	247	558	9. 72	263	610	ō, 51	
M 2 D 4	232	675	6. 55	248	543	10.59	264	638	7, 29	
M3D1	233	471	2.66	249	420	5. 48	265	474	4, 10	
M 3 D 2	234	481	5, 17	250	426	6, 97	266	485	5. 72	
M B D 3	235	ə1 0	7, 78	251	168	8. 81	267	502	6. 24	
M3D1	236	518	7, 89	252	471	9, 55	268	495	7. 13	
M 4 D 1	237	388	3, 20	253	335	5. 19	269	390	5, 02	
M 4 D 2	238	392	5. 65	254	344	6, 66	270	365	5. 88	
M 4 D 3	239	397	5, 14	255	344	5, 59	271	410	7. 45	
M 4 D 4	240	403	7. 54	256	361	8, 54	272	388	7. 59	

表23 (A)

				N	1234/55pl	hr/C				
		RSS1		i	SMECT		"	SWE10		
⊐- F	サンカル番号	M\$	D (%)	かか	M :	D (%)	もか 番号	W (K)	D (%)	
М 1		1660			845			743		
M 2		118			712			621		
М 3		595			577		:	445		
M 4		466			477			388		
M 1 D 1	273	350	1, 88	289	312	0. €1	305	325	0, 78	
M 1 D 2	274	476	3, 40	290	317	0. 64	306	363	1. 66	
M 1 D 3	275	459	2, 70	291	361	1. 03	307	400	1. 89	
M 1 D 4	276	665	2, 70	292	419	1.56	308	459	1, 73	
M 2 D 1	277	323	0.40	293	304	0. 76	309	294	C. 54	
M 2 D 2	278	371	0, 78	294	306	0.72	310	321	1. 24	
M 2 D 3	279	398	0. 74	295	318	0.74	311	354	1. 28	
M 2 D 4	280	464	1, 43	296	357	1, 30	312	363	1. 39	
M 3 D 1	281	273	0. 47	297	260	0. 53	313	260	0. 69	
M 3 D 2	282	304	0.83	298	272	0, 65	314	268	0.48	
M 3 D 3	283	323	0, 82	299	395	0.58	315	289	1. 38	
M3D4	284	36C	1. 08	300	302	1. 14	316	303	0, 78	
M 4 D I	285	251	0, 61	301	244	0, 53	317	236	1, 00	
M 4 D 2	286	286	0.51	302	253	0, 81	318	239	0.77	
M 4 D 3	287	273	0.64	303	266	0, 62	319	257	0. 72	
M 4 D 4	268	282	0, 53	304	296	B8 .0	320	268	1, 30	

(84)

表23 (B)

1	!	N234/4	 5/0	i	N234/6	5/0		N234/6	5/0
		RSS1	u : v		RSS1	.		RSS1	-, -
コード	がが 番号	MV.o.i (K)	D (%)	カガル 番号	₩ _{sci} (K)		形別 番号	₩ (K)	D (%)
MI	!	1185			1185	-		1185	
M 2		828			828			828	
M 3		€23			623			623	
M 4		462			462			462	
M1D1	321	507	7, 33	337	336	3, 44	353	395	ā, 51
M1D2	322	598	8. 15	338	458	5, 09	354	478	7. 68
MIDS	323	731	8, 97	339	479	3, 17	355	555	9, 46
M1D4	324	772	12. 02	340	706	9. 90	356	637	8, 39
M 2 D 1	325	486	3, 48	341	255	3. 22	357	295	0. 58
M 2 D 2	326	479	5, 44	342	288	3. 34	358	352	1. 23
M 2 D 3	327	527	5, 51	343	295	4.65	359	394	1, 35
M2D4	328	566	7. 7C	344	393	5, 45	360	449	2, 37
M 3 D 1	329	419	0.88	345	23"	1.50	361	292	0, 86
M 3 D 2	330	423	1. 24	346	252	1, 78	362	286	1.14
M3D3	331	431	2. 55	347	270	2.88	363	313	2, 19
M3D4	332	458	4.03	348	304	3, 92	364	340	2, 51
M4D1	333	341	0.62	349	226	1, 18	365	235	0, 83
M 4 D 2	334	338	1, 13	350	214	1.81	366	273	0.99
M 4 D 3	335	319	1, 37	351	233	2, 97	367	291	1, 39
M 4 D 4	33€	354	2. 96	352	258	3, 53	368	307	2. 41

好言しい実施跳様の実施例

本発明のエラストマー被合体の追加の試料を製造した。具体的に述べると、本 発明の一連の天然ゴムエラストマー複合体 1~32号を、前記失施例A 2 概知同じ 製蔵と手順を用いて製造した。これらエラストマー複合体は、下記表24に示す特性を有するマレーシア産の天然ゴムフィールドラテックスを含有させた。これら各エラストマー複合体には、さらに、図8に示す領域1. 日または日1の形態学で料性(ストラクチャーと表面積)を有するカーボンブラックを含有させた。具体的に述べると、以下のカーボンブラック・Regal (登録商標)660, N234, N326, N110, Regal (登録商標)250, N330, Black Pearl (登録商標)800, Sterling (登録商標)6740およびN351を月いた。カーボンブラックの添加中は30~75中の範囲中は30~75中の範囲中で359、そしてエキステンダー油の添加量は0~20phrで35つた。エラストマー複合体試料1~32号の製造の詳細は以下の表25に示す。

上記のように、エラストマー複合体1〜32号を製造するのに用いた装置および 手順は、実施例Aの装置および手順と概ね同じであり、かつこれら複合体は表2 に示すマスターバッチ配合物の添加例を含有している。エラストマー複合体1〜 32号を製造するために使用される装置と手順を、以下にさらに詳細に述べる。

1. 装置

本発用の試料 1 ~32写は、図1, 4 および7を参照して先に転明した本が明の 装置と実質的に同じマスターパッチ製造装置を用いて製造した。スララーノズルの木口(図7の項目167参照)の直径およびそのランド(図7の項目168参照)の直径およびそのランド(図7の項目168参照)の直径およびそのランド(図7の項目168参照)の直径は、試料 1 ~32号の各々について表25に示してある。この装置の規則はムゾーンは、混合ゾーンから吐山木端へ向かって徐々に直径が大きくなる四つの区

分を備えている。これら4 ス分の各々の直径と軸方向の長さ(第一の区分は一部 が観合ヘッド内にあり、一部はこれに対して密閉されたニキステンダー内にある) は表25に示してある。これら区分間に、軸方向に、短い整形された(faired) 和互結合部があった。

2. カーボンブラックスラリーの製造

機準線を備えたカーボンブラックスラリータンク内で、多星のカーボンブラックを続イオン水と混合した。その機準機能カーボンブラックのペレットを粉砕して料製のカーボンブラックスラリーを生成した。各試料に対するカーボンブラックスラリーのカーボンブラックの濃度(重量%)は表25亿ポしてある。操作中、

このスラリーは、初期分散を行うため、空気ダイヤンラムポンプによって連続的にグラインダーへボンプ輸送される。次に、このスラリーは、空気ダイヤフラムポンプを経由してコロイドミルに送られ、次にプログレッシングキャピティボンプ(progressing cavity pump)を通じて赤モジナイザーへ、具体的に述べれに触icrofluidizer Model M210 (Microfluidics International Corporationから人手可能)へ送られる。上記マイクロフリューダイザーは微翻に粉砕されたスラリーを製造した。このマイクロフリューダイザーから混合ゾーンへ送られるスラリーの流量は、マイクロフリューダイザーの圧力によって設定したが、マイクロフリーダイザーは高圧の正正出母ボンブ(high pressure positive displacement pump)として作動している。スラリーの流量は、Micromotion(登録商標)質量流量部で監視した。カーボンブラックのスラリーがかモジナイデーに送られる圧力およびホモジナイザーの出力圧力(圧力の数値はすべてpsigを表す)を含式料について表25に記載してある。カーボンブラックのスラリーは、ホモジナイザーからアキュムンーターへ送られ、混合ゾーンのスラリーノズルの末口でのスラリー圧の変動を報やさせる。スラ

リーを混合ゾーンに送ったときのスラリーノズル末口の圧力と流量を各制料について表25に示してある。

3. ラテックスの送出

ラテックスを55ガロンの供給ドラムに充填した。このラテックスには老化防止剤のエマルジョンを誘化してから上記充填を行った。重りン酸トリスノニルフェニル (TNPP) およびSantoflex (登録商標) 134 (アルキルアリールp フェニレンジアミン混合物) からなる老化防止剤を、表25に示す量で添加した。これら老化防止剤は、各々、4 星部のオンイン酸カラウム/100星部の老化防止剤を、エマルジョンのpHを約10に調節するための水酸化カリウムとともに使用し、40項量%のエマルジョンとして調節した。ニキステンダー油は、使用する場合、表25に示す量で添加した。ラテックスを、供給ドラムから凝固ゴム反応器の混合ゾーンへ移動させるのに輔動ボンプを使用した。ラテックスの演量と速度は表25に示してある。ラテックス流は、EndresstHauser質量流量計で自動的に測定した。カー

ボンブラックの新筆の添加量は、ラテックスの送り量:カーボンブラックスラリ 一の送り量の比率を適正な比率に維持することによって得た。

4. カーボンプラックとラチックスの混合

カーボンブラックスラリーとラテックスは、ラテックスをカーボンブラックス ラリー中に混入させることによって混合した。混入時、カーボンブラックは、ラ テックス中に十分に混合させて混合物を顧問させた。乗らかで温潤したスポンジ 状"ウオーム(worms)"の発質ゴムが疑問ゴム反応器から放出された。

5. MUK

緩困ゴム反応器から放出された混潤クラムゴムの含水量は表25に示してある。 湿潤クラムゴムは、脱水押山し機(The French Oll M

111 Machinery Company; 呼呼3.5インチ) で糖水した。この押山し機で、湿潤クラムゴムを圧縮し、水を、クラムゴムから、押用機の14次付きパンルを通じて絞り用した。最終のクラムゴムの水分を、本発明の各試料について表25に示してある。

5. 乾燥と冷却

脱水されたクラムゴムを第二の押山し機中に落下させ、その押山し機で再び圧縮して加熱した。そのクラムゴムが第二押出し機のタイプレートを通じて押用されるときに水が気化した。製品の止口での温度と含水量は表25に示してある。乾燥した熱クラムゴムを、範制空気がイブレーティングコンペヤによって、約100 下来で迅速に冷却した(約20秒間)。

ラチック スの タイプ	起源	添加剤	乾燥 ゴム (%)	合計 世形分 (%)	灰 分 (%)	≊森 pp₁	揮発性 脂肪酸
濃縮物	TITI Latex SDN, 3000,	0, 35% NH ₀ ZnO, TMJD 0, 1% IINS	6C	62.0	0. 15	0. 29	J. C23
フィール ドンテァ クス	RRIN ^a . 9/94	5. 15% HMS' 5. % NU ₄ , ZoO, TWTD'	28. 4	34, 2	0, 38	0. 366	3. C52 -

表24 天然ゴムラテックスの特性

- a. RRIMMathe Rubber Research Institude of Malaysisを意味する。
- b. ZnO/TMTD: 生物材料保存のために使用される。1:1 混合物を 般に0.025 %使用。
- c. HMS: 中性硫酸とドロキシルアミン、ハーニー粘度の安定剤。

表25 木光明の試料製造の詳細

	=- 944	中口任	(net)	8
	マイクロフリ	ALIM	(pei)	역 등 등 등 등 등 등 등 등 등 등 등 등 등 등 등 등 등 등 등
	Sko.	か 2 2 3 3 4 4 4 5 6 6 6 6 7 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8	(in)	ರ್ವಾರಕರ್ಯ ಅಥವಾಗಿಯ ಭಾವಾಗಿಯ ಪ್ರಾಥಮಿಸುವ ನಿರ್ವಹಿಸುವ ಸಂಪರ್ಧನೆಗೆ ನಿರ್ವಹಿಸುವ ಸಂಪರ್ಧನೆಗೆ ನಿರ್ವಹಿಸುವ ಸಂಪರ್ಧನೆ ನಿರ್ವಹಿಸುವ ಸಂಪರ್ಧನೆ ಸಂಪರಕ್ಷಗೆ ಸಂಪರಕ್ಷಗೆ ಸಂಪರ್ಧನೆ ಸಂಪರ್ಧನೆ ಸಂಪರ್ಧನೆ ಸಂಪರಕ್ಷಗೆ ಸಂಪರ್ಧನೆ ಸಂಪರ
	スラリーノスルの末日	6 4	(CD)	######################################
木発明の試料製造の詳細	Sabstエラストマ・後今体	エキステンター	学力型(phr)	でしている。 ロのののののでは、 できることでは、 できることでは、 できることできる。 できることできる。 できることできる。 できることできる。 できることできる。 できることできる。 できることできる。 できることできる。 できることできる。 できることできる。 できることできる。 できることできる。 できる。 できる。 できる。 できる。 できる。 できる。 できる。
表25 本発明		イナック	版如 集 (phr.)	经保护股份协会的在内存保险股份的股份股份的股份的股份
		カーポンプラック	717	SEE LISTS FOR THE SEE SEE SEE SEE SEE SEE SEE SEE SEE S
		ラテッケスのタイプ		レンソンレンレン アンレン アンファン アン・アン・アン・アン・アン・アン・アン・アン・アン・アン・アン・アン・アン・ア
	4	212 24	n ett.	, 의의 부산의 (- 유산) 그리면 국무 한 (그리미 (3 리리면 전기점(급)

	n a	CINCA CONT.	대한 영어 등 이 등 등 등 등 등 등 등 등 등 등 등 등 등 등 등 등 등
	第4文字	田	0000000 300000000000000000000000000000
新型ゴム領域	第3区分	直径(c) 長さ(n)	公のはらららららららららららららららららららららららららららららららららららら
数回工	2 K.F.	[PS & Gut]	
	栎	(中)宏原	
	×××	(三) 岩谷	Q → → Q Q Q Q Q Q Q Q Q Q Q Q Q Q Q Q Q
	第1区分	(ш)중로	はまままままままままままままままままままままままままままままままままままま
	AACHO TANTON	T STORY	

表55 (松き)	調金ン・ソ	老化的卡約	Themson Co. Co. Co.
**		イラリー速 歴	(Salan)
		制提一	ALC: U

ゲーン	サチックスが設	(ft/8cc)	ಸ್ವನ್ವತ್ತತ್ವಾಗಿಯನ್ನೆ ಹಳಕಾಗಿಗಳ ಪಡೆಗಳ ಕರ್ಡಗಳ ಪಡೆದವೆ ನೆನ ಸ್ವನ್ನತ್ತ ಕರ್ನಾಗಿ ಪಡೆಗಳ ಕರ್ಗಗಳ ಪಡೆಗಳ ಕರ್ನಗೆ ಪಡೆದವೆ ನೆನೆ
	ラテックス液体	(Ibs/min)	೯-೧೯೯೮ ರಾವಧಿಯ ಅಧಿಹಾಗಿ ಇಳಗು ಅರ್ಷ-೯-೧೦ ಅನಿಗಳು ೧೮೮೮ ಇತ್ತು ಪ್ರಕ್ರಾಗಳ ನಿರ್ವಹಿಸಿ ನಿರ್ವಹಿಸಿ ನಿರ್ವಹಿಸಿಗೆ ನಿರ್ವಹಿಸಿಗ
	老化防土鱼	Sectofics (phr.)	**************************************
恒		TMPP(phr)	ಇಂಡುವನ ್ನ ಭರ್ತಕ್ಕೆ ಪ್ರಕ್ರಿಸಿಕ್ಕೆ ಪ್ರಪ್ರವ ರ್ಷ ಪ್ರಸ್ತಿಕ್ಷ ಪ್ರವ್ಯವ್ಯವ್ಯವ್ಯ ಪ್ರದರ್ಭ ಪ್ರತಿಕ್ಷ ಪ್ರಕ್ರಿಸಿಕೆ ಪ್ರಸ್ತಿಕ್ಷ ಪ್ರಸ್ತಿಕ್ತ ಪ್ರಸ್ತಿಕ್ಷ ಪ್ರಸ್ತಿಕ್ಕ ಪ್ರಸ್ತಿಕ್ಷ ಪ್ರಸ್ತಿಕ್ಷ ಪ್ರಸ್ತಿಕ್ಕ ಪ್ರಸ್ತಿಕ್ಷ ಪ್ರಸ್ತಿಕ್ಷ ಪ್ರಸ್ತಿಕ್ಕ ಪ್ರಸ್ತಿಕ್ಷ ಪ್ರಸ್ತಿಕ್ಷ ಪ್ರಸ್ತಿಕ್ಕ ಪ್ರಕ್ಕ ಪ್ರಸ್ತಿಕ್ಕ ಪ್ರಸ್ತಿಕ್
	イラリー速 歴	(ft/sec)	######################################
, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	単指一(14×	(Tb/min)	### ### ### ### #####################
	未口の正力	(bsi)	######################################
Callet		i i	

		8	· · ·
	数据・浴灯	生成物水分	ಾನ್ಯನ್ನಾನ್ಯಾನ್ನು ನಿರ್ವಹಿಸಲಾಗಿ ಸಂಪರ್ಕ ನಿರ್ವಹಿಸಿದ್ದ ನಿರ್ವಹಿಸಲಾಗಿ ನಿರ್ವಹಿಸಲಾಗಿ ಸಂಪರ್ಕ ನಿರ್ವಹಿಸಲಾಗಿ ಸಿಂಗ್ರಾಮ್ ನಿರ್ವಹಿಸಲಾಗಿ ಸಿಂಗ್ರಾಮ ಸಿಂಗ್ರಾಮ್ ನಿರ್ವಹಿಸಲಾಗಿ ಸಿಂಗ್ರಾಮ ಸಿಂಗ್ರಾಮ್ ನಿರ್ವಹಿಸಲಾಗಿ ಸಿಂಗ್ರಾಮ್ ನಿರ್ವಹಿಸಿ ಸಿಂಗ್ರಾಮ್ ನಿರ್ವಹಿಸಲಾಗಿ ಸಿಂಗ್ರಾಮ್ ನಿರ್ವಹಿಸಿ ಸಿಂಗ್ರಾಮ್ ನಿರ್ವಹಿಸಲಾಗಿ ಸಿಂಗ್ರಹಿಸಿ ಸಿರಿಸಿ ಸಿಂಗ್ರಹಿಸಿ ಸಿರಿಸಿ ಸಿಂಗ್ರಹಿಸಿ ಸಿರ್ವಹಿಸಿ ಸಿಂಗ್ರಹಿಸಿ ಸಿಂಗ್ರಹಿಸಿ ಸಿಂಗ್ರಹಿಸಿ ಸಿಂಗ್ರಹಿಸಿ ಸಿಂಗ್ರಹಿಸಿ ಸ
	BESKS.	生致物種以(下)	444 7日68日 - 2023 - 2日 - 84777 20168日 - 2023 - 2日 - 84777 2018日 - 2023 - 2日 - 84777 2018日 - 2023 -
表25 (読書)	× 28	最終クラムゴム会水量(%)	ರು ೬' ೬' ಗಳಯಲಾಗಾಗ ೬ ಈ ಪಟ್ಟೆಯಾಗಳು -
		初知クラムゴム金水量 (%)	다마는 작가 한 대한 다른 한 다른 한 학생 시간 사업 기업
	本機関の	記述器司	교실 4 ipin는 표준 불편령 2 라운드 등 교육 설명 전쟁 기계 4 ipin는 표준 불편령 2 라운드 등 기계

試料2と3は、不利な工程条件下でのマクロ分散を測定するため、マイクロフ リューダイザーの出口などの出口圧力がほぼゼロの状態で製造したことに併意す べきである。

得られたマスターバッチのカーボンブラックの優れた分散度を、マスターバッチのマクロ分散特性およびプル部分の分子量(網sor)によって示す。以下の表2 6は、本発明の試料1~32号の網sorとマクロ分散値ならびに各試料に用いたカーボンブラックとエクステンダー油(使用した場合)を示す。カーボンブラックの添加量とエクステンダー油の添加量は、表26ではphrの値である。

(93)

表26 本発明の試料のソル分子量と未分散面積

本発明の	CB/添加量/	17.01	D (%)
試料番号.	エキステンダー抽	(K)	j
123456789C123456789C12222223332	N33C/55/0 N33C/56/0 N33C/55/0 R25C/55/0 R25C/66/0 R25C/75/0 R25C/75/0 R25C/75/0 R25C/75/0 R55C/75/0 R66C/55/0 R66C/55/0 R66C/55/0 R66C/55/0 R66C/55/0 R66C/65/0 R66C/65/0 R66C/65/0 R33/75/0 N234/55/0 N234/55/0 N234/55/0 N234/55/0 N234/55/0 N234/55/0 N234/55/0 N234/65/10 N11C/55/0 N35C/33/20 S6T4C/55/0 N33C/33/20 S6T4C/55/0 N33C/36/5 N23C/68/5	305 726 544 570 655 594 666 673 133 568 607 133 560 500 495 610 630 630 630 630 630 630 630 630 630 63	0. 26 0. 52 0. 40 0. 08 0. 16 0. 03 0. 12 0. 12 0. 12 0. 12 0. 12 0. 15 0. 15 0. 17 0. 10 0. 12 0. 13 0. 14 0. 12 0. 12 0. 14 0. 12 0. 14 0. 12 0. 14 0. 14 0. 15 0. 12 0. 14 0. 15 0. 16 0. 17 0. 18 0.
_			

カーボンブラック添加量が55phrの本晩月の全試料、の試験結果を、乾燥混合 法で製造した対応する一連の上記天然ゴム対照試料に対して、マクロ分散値とM ***1 代を図9の片対数グラフに示す。各々55phrの添加星のカーボンブラックを含 行する不発明の試料の少なくとも一つのデータ点を、カーボンブラックの添加星 が55phrの全対照試料とともに図9に示す。(33phrのN351カーボンブラックと20 量深の二キステンダー油を便用した対照試料401~412も図9

に示してある。) 本発明の試料のマクロ分散が優れていることは、表26と図りから分かる。具体的に述べると、本発明の諸記料は、硼。(積が0.85×10°より大き

い場合でも、D (%) 値が一般にD.2%より低いが、一方、対照試料は、どんなM Miori 信の場合でも、このような優れたマクロ分散を全く達成していない。したがって、図りに示すデータは、新規のニラストマー複合体のマクロ分散特性が、広範囲のMMiori 信にわたって、従来知られている乾燥混合法で同等の成分を用いて、造成できるマクロ分散特性より著しく優れていることを明確に示している。図りに示す各種データ点に用いた符号および続いて考察する図10~25点以下の一覧表で説明する。

図面の説明

図9 NRマスターバッチの分散特性とWesor

*	対照試料	177~224	:
•	対照試料	273~320	
+	科加州	145~176	
Α.	对源試料	369~400	
	対異試料	$33 \sim 64$	
×	株馬原支	1 ~ 32	i
	対照試料	113 ~ 144	i
♦	対照試料	412-443	Ì
•	対緊試料	401~412	
•	本発明の諸	試料	

図10 NRマスターバッチの分散特性とWWs or (領域工)

■ 本発明の試料 8

図11 NRマスターバッチの分散特性とMMsor

(領域日)

- ▲ 対照試料 273~320 ■ 木発明の試料14 △ 対照試料 369~400 □ 木発明の試料21
- 図12 NRマスターバッチの分散特性と**MM**s or (節域III)
 - ◆ 対照試料 401~412 ■ 本発明の試料22 ◇ 対限試料 412~443 □ 本発明の試料23
- 図13 NRマスターバッチの分散特性とMMs oi (N330カーボンブラック、55phr)

- ◆ 対照試料 :~32
- 本発明の試料:~3

図14 MRマスターバッチの分散特性とMMsor

(REGAL 250カーボンブラック)

- 対照試料 33~64
- 木発明の試料4
- 対照試料 65~80
- .」 本発明の試料 5
- ◇ 対照試料 81~96
- A 本発明の試料 6
- ◆ 対照試料 97~112
- ▲ 木発明の試料?

図15 NRマスターバッチの分散特性とMMs。L

(BLACK PEARL 800カーボンブラック、55phr)

- 対照試料 113~144
- 本発明の試料 8

図16 NRマスターバッチの分散特性とMMsor

(N326カーボンブラック、55phr)

- 対照試料 145~176
- 本発明の試料 9

図17 MRマスターバッチの分散特性とMMsor

(REGAL 660カーボンブラック)

- 対照試料 177~224
- 本発明の試料10
- 対照試料 225~243
- 三 本発明の試料11
- 対照試料 241~258
- △ 本発明の試料 2
- ◆ 対刑試料 257~272 ·
- ▲ 本発明の試料13

図18 NRマスターバッチの分散特性とMMsor

(N234カーボンブラック)

- 対照試料 273~320
- 木発明の試料14~17
- 対照試料 337~552
- || 本発明の試料19
- ◇ 対照試料 321~336
- △ 本発明の試料18
- ◆ 対照試料 353~368
- ▲ 本発明の試料20

図19 NRマスターバッチの分散特性とMBsol

(N110カーボンブラック、55phr)

- 対照試料 369~400
 - 本発明の試料2:

図20 NRマスターバッチの分散特性とMMsoi

(N351カーボンブラック、33phr)

対照試料 401~412本発明の試料22

図21 MRマスターバッチの分散特性と聞いま

(STERLING 6740カーボンブラック、55phr)

● 対脳試料 412~443 ■ 本発明の試料23

図22 角製生長速度に対する層。1の効果

(55phrの添加量でN234カーボンブラックを含有するMR コンパウンド)

■ 対照試料 273~288

図23 亀製生長速度に対する腦:。」の効果

(55phrの添加量でN328カーボンブラックを含有するMR にいパウンド)

財服試料 145~160○ 木発明の試料 9

図24 亀裂生長医度に対する場合の効果

(55phrの添加量でREGAL 660カーボンブラックを含有するNRカンパウド)

● 対照試料 177~192 ^{*} □ 本発明の試料10

図25 各種の添加量でN234カーボンブラックを含有するNRコン パウンドの最大Tan & (60℃におけるストレインスウィー プ (Strain Sweep) [

本発明の試料24~28() 本発明の試料29~32対理試料 444~450

図30 2相(カーボンブラック/シリカ) 凝集体を含有する服マ スターバッチのマクロ分散特性と前記MRマスタ・バッチの ゾル部分のMM

> ● 対照試料 451~458 ■ 本発制の試料33 ○ 対照試料 459~466 □ 本発明の試料34

図31 カーボンブラックとシリカの混合物を含有するMRマスタ・ バッチのマクロ分散特性と前記MRマスターバッチのゾル部 分のMW

- → 対際試料 491~498■ 本発明の認料38
- 対照試料 183~490
- 三 本発明の試料37
- 対照試料 475~482
- コ 本発明の試料36
- 対照試料 467~474
- 本発明の試料36

図9に示す本発明のエラストマー複合体のマクロ分散値は、下記式で表される

MMs at が0.45×106 未満の場合、

$$D(\%) < 0.2\%$$
 (1)

そして、0.45×106<MMsol<1.1×106の場合、

| log (D) < log(0.2) - 2.0× [MMsor (0.45×106)] × 106 (2) 上記式 (1) のマクロ分散[) (%) が、10ミクロンより大きい欠陥が測定された未分散面積の百分率であることは上記考察から分かるであるう。0.2%に等しい D (%) は、天然ゴム乾燥マスターパッチに対する、領域 [, 日および日1のすべてのカーボンブラックの限界マクロ分散特性であることは図9から分かる。すなわち、上記式 (1) で記載されているように、MMsorを0.45×106末満まで低下させるのに十分混合した後でさえ、どんなMsorの場合でも、乾燥素練りマスターパッチは、どれも0.2%のマク12分散特性を達成しなかった。図りに示す乾燥マスターパッチの対照試料のMSorが0.

45×10°~1.1×10°の場合、その分散等性は一層劣っているが、対照的に、Mm of がこの範囲内にある本発明の試料は優れた分散特性を保持している。Mm of が0.4 5×10°~1.1×10°である図9に示す好ましい皮施試様は、ごれも、好きしいマクロ分散の限界0.2%を超えない。そのことについては、図9(および以下に考察する他の図)においてX権上にある(すなわち、DS権が0.1%)ことが示され

ている好きしい実施機様のデータ点は、0.1またはこれより優れた(すなわちさらに低い)D(%)値のマクロ分散特性を有しているかもしれないと解すべきである。

領域 【のカーボンブラックの試料

図8に示す館域1の形態学的特性(すなわちストラクチャーと表面値)を有するカーボンブラックを含有してなる本籍明の試料、およびこのような領域1のカーボンブラックで製造した前記の対応する対照試料を、図10に示す方対数グラフで比較する。具体的に述べると、図10は、カーボンブラックのRegal (登録商標) 660, N326, Regal (登録商標) 250, N330およびBlack Pearl (登録商標) 800を30phr~75phrの範囲内の添加量でかつニキステンダー制を0phr~20phrの範囲内の添加量で含んでなる本発的の試料と対応する対照試料のマクロ分散値と贈。1 (位を示す。本発明の合試料のカーボンブラックの分散が優れていることは図10に示されており、これらの試料は、この開示内容によって、エラストマー複合体の好ましい実施強被を示している。本発明の試料はすべて図10の世紀101の下方にあり有利であるが、一方、対照試料はすべて分散が分っており直線101の上方にある。事法、図10に示す好ましい実施強様は、分散が最も困難な、領域1のカーボンブラックを含有していても、すべて、D(%)値が0.3%未満である。最も好ましい実施供様はすべて、Msorf 位が0.7×10%を超えて有利な場合でも、10(%

) 傾は0.2%を超えない。図10に示すデータは、領域1のカーボンブラックを含有しかつ欄。(信が広範囲にわたっていて、ここに開示されている新規なエラストマー複合体のマクロ分散特性が、従来の乾燥素練り混合法によって同等の成分を月いて得られるものより有意に優れていることを財産に示している。図10に示す水が期のエラストマー複合体のマクロ分散値は下記式で表される。

MWs o 1が0.7×106 未満の場合。

$$D_{-}(\%) < 1.0\%$$
 (3)

そして、0.7×10⁶ < MNs o 1 < 1.1×10⁶ の場合、

$$log(1) < log(1,0) - 2.5 \times (MW_{sol} (0.7 \times 10^6)) \times 10^{-6}$$
 (4)

領域口のカーボンブラックの試料

図8に示す領域口の形態学的特性(ストラクデャーと表面標)を有するカーボンブラックを含有する本が期の試料、およびかような領域口のカーボンブラックで製造された。上記の対応する対點試料を図11に示す片対数グラフで比較する。具体的に述べると、図11は、カーボンブラックのN234とN110を40phr~70phrの範囲の添加量で含有する本発明の試料と対応する対點試料のマクロ分散値とMaser 値を示す。本発明の全域料のカーボンブラックの分散が優れていることは図11に示されており、これらの試料は、この開示内容によって、エラストマー複合体の好きしい皮腫態態を示している。本発明の試料は、図11において正線111の下方にあり有利であるが、対點試料はすべて分散が劣り、直線1110下方にある。事度、図11に示す、領域口のカーボンブラックを含有する好ましい皮腫態態は、D(%)債が0.3%より小さい。最も好ましい皮腫態度は、どんなMaser 債の場合でも、D(%)債は0.2%を超えない。図11に示すデータは、領域口のカーボンブラックを含有しかの概率で積が場合でも、D(%)債は0.2%を超えない。図11に示すデータは、領域口のカーボンブラックを含有しかの概率で積が場合でも、D(%)債

体のマクロ分散特性が、従来の乾燥混合法で同等の成分を用いて達成可能であっ た分散特性より有意に優れていることを明確に示している。

図11に示す本発明のエラストマー複合体のマクロ分散値は下記式で表される。 MWw.cr.が0.35×10%未満の場合、

D (%)
$$< 0.3\%$$
 (5)

そして、0.35×106<MMs a) < 1.1×106の場合、

| log1) < log (0.3) + 2.8× (編編。) (0.35×10°) | ×10°° (6) 0.30%の1) (%) が、本発酵の天然ゴムマスターバッチに対する、領域口のすべてのカーボンブラックの限率マクロ分散特性であり。

そして0.35×10⁶が使界欄。1代であることが分かるであろう。すなわち、依葉マスターバッチはどれも、上記式(5)で示されているように、MMs o 1が0.35×10⁶ 未満に低下するよう十分に依葉混合を行った後でさえ、どんなMMs o 1の場合でも、0.30%またはこれより優れたマクロ分散特性を達成しなかった。図11に示す依葉マスターバッチの対照試料のMMs o 1が0.35×10⁶ ~1.1×10⁶ の場合、その分散特性は一層分っている。対照的に、上記範囲内のMMs o 1を有する本発明の試料は優れた分散特性を保持している。MMs o 1が0.35×10⁶ ~1.1×10⁶ である図11に示う可ましい実施販速は、マクロ分散が、好ましいマクロ分散の限界の0.2%より一分に低い。領域口のカーボンブラックを含有する本発明のエラストマー複合体が、これまで達成されたことがない、マクロ分散特性とMMs o 1のバランスを使っていることが分かる。

領域111のカーボンブラックの試料

図8に示す領域IIIの形態学的特性(すなわちストラクチャーと表面積)を有するカーボンブラックを含有する不発性の試料、およびかような領域IIIのカーボンブラックで製造された上記の対応する対照試料を、図12に示す片対数グラフで比較する。具体的に述べると、図12は、カーボンブラックのN351およびSterling 6740を30phr~70phrの範囲内の添加量でおよびエキステンダー油を0phr~20phrの範囲量で含有する本発明の試料と対応する対照試料のマクロ分散値と概略。(位を示す。本発明の全試料のカーボンブラックの分散が優れているこ

とは図12に示されており、これらの試料は、この関示内容によって、エラストマー複合体の好ましい実施態様を示している。本浄月の試料はすべて、図12において直線121の下方におり有利であるが、一方、対照式料はすべて、分散が労っており、直線121の上方にある。事実、図12に示す、領域111のカー

ボンブラックを含有する好ましい実施能療は、Masor 値が有利に0.3×10*を超えても、そして0.7×10*であってさえ、D(%)値が0.1%以下である。図12に示すデータは、領域111のカーボンブラックを含有しかつMasor 位が広範囲にわたっている、ここで開示された新規なエラストマー複合体のマクロ分散特性より有意に優れていることを明確に示している。図12に示す本発明のエラストマー複合体のマクロ分散情能下記式で表される。

MWs et が0.35×106 未満の場合、

D (%)
$$< 0.1\%$$
 (7)

そして、0.30×106<MWsoi<1.1×106の場合、

「のg D < log (0.1)+2.0× (Missi − (0.30×10*)] ×10-6 (8)

0.1%のD (%) が、本が明の大然ごムマスターバッチに対する、領域口のすべてのカーボンブラックの収界マクロ分散特性であり、そして0.3×10*が収料網。 「値であることが分かるであろう。すなわち、上記乾燥マスターバッチはどれも、三記式 (7) で示されているように、Missiが0.35×10* 未満に低下するよう十分に乾燥混合を行った後でさえ、どんなMissiの場合でも、0.1%のマクロ分散特性を塗滅よしなかった。 図12に示う・吃燥マスターバッチの対照が料のMissiが0.30×10*~1.1×10*の場合、その分散特性は一層かっている。対照的に、Missiが上記範囲内にある本発明の試料に優れた分散特性を保持している。図12に示す、Missiが0.30×10*~1.1×10*である好きしい実施誘機は、マクロ分散が好きしいマクロ分散の限好0.2%より十分に低く、事実、D(%)値は0.1%以下である。領域口のカーボンブラックを含有する本発団のエラストマー後合体が、これまで達成されたことがない、マクロ分散特性とMissiのバランスを保っていることが分かる。

追加試料の比較

本党明の結試料のマクロ分散値を、先に考察した図8~12のように、それら試料の職。」 (位の関数として、図13~21の片対数グラフで示す。一層具体的に近べると、図13~21において、特定のカーボンブラックを含有する上記本発明の全試料(特に指示されている場合には特定のカーボンブラックの添加量の試料に限定されている)を、対応する対無試料とともに一つの片対数グラフに示してある(各図に入っている本発明の試料および対照試料の参照番号を示す前記一覧表参照)。こうして、図13は、カーボンブラックN330を55phr含有する上記本発明の試料の対策の試料の分散特性と離。」を示す。図13に示すデータは、カーボンブラックN330を含有しかつ職。」 (位が広範囲にむたっている本発明の新規なエラストマー複合体のマクロ分散特性が、その対解試料より有義に優れていることを明確に示している。図13に示す、カーボンブラックN330を含有する本発明のエラストマー複合体のマクロ分散特性が、その対解試料より有義に優れていることを明確に示している。図13に示す、カーボンブラックN330を含有する本発明のエラストマー複合体のマクロ分散特性が、この対象は対象ので変更などの対象にある。図13に示す、カーボンブラックN330を含有する本発明のエラストマー複合体のマクロ分散は、下記式で表される。

MWs c 1 < 0.6×106 の場合、

$$D(\%) < 1\%$$
 (9)

そして、0.6×106<MMs at < 1.1×106の場合

| log (D) < log(1)-2.5× [MN₆] (0.6×10) ×10-6 (10) | 上記模謀素練りマスターバッチはどれも、MN₆, が0.6×10 未満に低下するよう十分に乾燥混合した後でさえ、どんなMN₆, の場合でも、1.0%のマクロ分散特性を達成しなかった(上記式9参照)。カーボンブラック N330を55phr合有する対照批料であってMN₆, が0.6×106~1.1×105 に維持された試料は、D(%) 値が一層高く、例えば未分散面積が4%を超えていた。

図14は、カーボンブラックREGAL 250を含有する、上記の本発明

の試料と対照試料の分散特性と幅:o)を示す。図14に示す選択された木兇用の試料と対照の試料は、上記のようにエキステンダー油を含有させた。図14に示すデータは、カーボンブラックREGAL 250を含有しかつ網には依が広範囲にわたっている木発明の新規なエラストマー複合体のマクロ分散特性が、その対照試料より有意に優れていることを明確に示している。図14に示す、カーボンブラックREGAL

250を含有する本発明のエラストマー複合体のマクロ分散値は下記式で表される

0

MWs.e.i < 0.6×106の場合.

$$D(\%) < 1\%$$
 (9)

そして、0.6×10⁶ < MN_{6 e1} < 1.1×10⁶ の場合、

log (D) < log(1) -2.5× (MMs or (0.6×10°) : ×10~6 (10) 上記対照試料はどれも、MMs or が0.6×10° 未満に低下するよう十分に乾燥混合した後できえ、どんなMMs or の場合でも、1.0%またはこれより優れたマクロ分散的性を達成しなかった。対照的に、カーボンブラックRegal 250を含有しかつMms or が0.6×10°を超える本発明のエラストマー複合体は、0.2%未満のD(%)のような優れたマクロ分散的を触持している。図14に示す、カーボンブラックREGAL 250を含有する本発明の試料と対照の試料のコンパウド特性と性能の特性を、下記の表27に示す。本発初の4寸試料は、0.92cm/百万ライクルに過ぎないその非常に低い無裂生長に対して特別に優れた抵抗性を有していることが分かる。事実、この本発明の試料は、対応する対似試料よりにるかに優れている。このことは、先に考察したように、この本発明の試料よりにあかに優れている。このことは、先に考察したように、この本発明の試料よりにあかに優れている。このことは、先に考察したように、この本発明の試料のがMms of およびカーズンブラックのマクロ分散が一層良好であることに入きく起因していると考えられる。

表27 カーボンブラックREGAL 250を55phrの添加量で含有する NRコンパウドのコンパウンド特性

試料番号	ムーニー粘度 ML(114) @ 100°C	硬度	E 100 (psi)	E300 (5si)	引張り強さ (psi)	EB (%)
対照部	60.63	55. 35	181, 25 235, 14	999. 82 1293. 88	4090, 24 3978, 24	675. 0
対照34 対照35 対版36	73. 88 81. 49 84. 04	57, 80 58, 86 59, 85	242, 60 244, 23	1265, 26 1215, 87	4103, 41 3960, 32	595. 0 613. 0 614. 0
78競校	57, 38	56, 75	218, 70	1259, 99	4119, 85	502. 0
38親校	60, 10	57, 05	216, 75	1206, 60	4023, 65	520. 0
対照39	56, 28	57, 25	22h, 44	1246, 23	4134, 06	621. 0
対照40	77, 40	59, 10	255, 15	1330, 87	4059, 21	597. 0
対照41	44, 40	58, 25	216, 00	1214, 73	4038, 68	618.0
対照42	47, 96	56, 50	214, 53	1202, 93	3944, 05	613.0
対照43	49, 64	57, 05	221, 26	1223, 07	4018, 24	611.0
対照44	50, 10	56, 50	21C, 50	1140, 90	4058, 33	635. 0
対照45	3€, 82	52, 90	177, 47	832, 88	3790, 56	533. 0
対照46	38, 23	54, 50	198, 53	1111,04	3660, 56	629. 0
対照47	35, 35	54, 60	199, 03	1110,00	3871, 49	505. 0
対版48	40, 58	56, 50	204, 52	1139, 94	3961, 06	632. 0
木発明 4	71, 97	57, 00	218, 18	1230, 30	4036, 30	611. 0

部	番号	弹性反発	亀裂作長瀬雙 (cm/百万サイクル)	摩和城星 (g)	Tun∂ @ 0 °C	Tand @ 60°C
对股份投放权权权权权权权权权权权权权	联38 联34 联35 联36 联38 联38 联38 联40 联41 联44 联44 联44 联44 联44 联44	64, 59 64, 58 63, 75 63, 30 64, 55 63, 90 62, 30 64, 20 64, 30 64, 30 64, 30 64, 35 64, 70	2. 00 1. 83 2. 39 1. 122 3. 00 2. 17 2. 99 2. 169 2. 44 3. 24 3. 24 3. 24 3. 50 3. 66 3. 94 3. 88 3. 48	0, 191 0, 182 0, 192 0, 180 0, 163 0, 163 0, 186 0, 182 0, 190 0, 192 0, 177 0, 179 0, 199 0, 192 0, 193 0, 194 0, 195 0, 196 0, 197	C 167 C 155 C 150 C 150 C 176 C 184 C 176 C 177 C 188 C 184 C 184	0. 091 0. 083 0. 091 0. 091 0. 099 0. 099 0. 099 0. 093 0. 102 0. 103 0. 104 0. 104 0. 104 0. 104 0. 106 0. 110

図15は、カーボンブラックBLACK PEARL 800を55phrの添加量で含有している前 記の本発明の試料と対照の試料の分散特性とMBsot そぶず、図15に示すデータは 、カーボンブラックBlack Pearl 800

を含有する不発明の新期なエラストマー複合体のマクロ分散特性が、その対照試 料より有意に優れていることを財産に示している。図15に示す、カーボンブラッ クBlack Pearl 800を含有する不発明のニラストマー複合体のマクロ分散値は下 記式で表される。

MWs a I < 0.65×104の場合、

$$D_{-}(\%) < 1.5\%$$
 (11)

そして、0.65×106<MWsor<1.1×106の場合、

log (1) < log(1.5) - 2.5× (MMso) (0.65×10°) ×10-6 (12) 上記対照試料はされる、MMso)が0.65×10° 未満に低下するよう十分に乾燥混合した後でさえ、どんなMMso)の場合でも、1.0%またはこれより優れたマクロ分散特性を達成しなかった。対照例に、カーボンブラックBlack Pearl 800を含有しかつMMso)が0.65×10°を超えるべ発町のエラストマー複合体は、0.2%より小さいり(%)のような優れたマクロ分散を保持している。同15に示す、カーボンブラックBlack Pearl 800を含有する本発明の試料と対照の試料のコンパウド特性と性能特性を下記表28に示す。本発明の試料8号は、0.27cm/百万サイクルに過ぎないその非常に低い無数生長速度で示されているように、無数生長に対する特別に優れた経動性を有していることが分かる。事長、本発明の試料は対応する対線試料よりはるかに優れている。このことは、先に考察したように、本発明の試料のMMso)がある。事長、本発明の試料は対応する対線試料よりはるかに優れている。このことは、先に考察したように、本発明の試料のMMso)がある。事長、本発明の試料な対応する対象試料よりはるかに優れている。このことは、先に考察したように、本発明の試料のMMso)があることに大きく起因していると考えられる。

表28 カーボンブラックBlack Pearl 800を55phrの添加量で含 有するNRコンパウンドのコンパウンド特性

試料番号	ムーニー粘度 ML(1)4) @ 100℃	硬度	E 100 (psi.)	E300 (psi)	引張り強さ (psi)	FB (%)
対照 113	110.5	66.4	345. 0	1333.0	3878. 0	598
対照 114	109.0	67.3	367. 0	1427.0	4633, 0	606
対照 115	106.4	67. 2	363. 0	1311.0	3896. 0	610
対服 116	105.7	69.0	322, 0	1202.0	3856. 0	626
対照 117	11C. 6	67. 1	316.0	1400.0	4180, 0	616
対配 118	118.9	67. 1	31C. 0	139a, 0	3967. 0	607
対版 119	111.9	67.7	309, 0	1323, 0	4149, 0	634
対照 120	110.6	67.8	373.0	1188.0	c199, 0	653
対照 121	114.7	66.3	287, 0	1262, 0	4329, 0	667
対級 122	110.6	65.8	288.0	1223, 0	g217. 0	659
対照 123	115.0	67.5	28C, 0	1282.0	4071, 0	624
対原 124	116.5	66.5	309.0	1335.0	4166.0	823
知 125	113.4	65. 4	281.0	1274.0	3978. 3	631
刘原 126	101.4	66.8	280.0	1722.0	4206, 0	656
XIIX 127	105.5	66.4	262.0	1150.0	4167.0	670
対照 128	110, 7	66, 8	292, 0	1301, 0	4209, 3	643
本発明8	131.3	62.5	227.0	1291.0	3418. 3	532

战科番号	準性反発	第 <u>裂生見速度</u> (cm/百万サイクル)	摩和減量 (g)	Tan ດີ Gi0 C	Tan∂ @ 80°C
対照 113	44, 7	3, 14	0, 148	0, 281	0.184
対照 114	46.0	2.72	0.125	0.274	0. 185
対原 115	47.0	2, 54	0. 163	0.233	0.171
対原 116	46.6	2. 41	0. 194	G. 244	0, 163
対照 117	40.9	4. 65	0.086	C. 327	0. 214
対照 118	41.8	2. 30	0.112	C. 335	0, 225
対照 119	41.7	4. 33	0.091	C. 321	0. 216
対照 12C	42. 1	3, 89	0, 095	C, 331	0. 207
対照 121	39. 2	3, 38	0.075	C. 312	0, 256
対照 122	38. 7	4, 58	0.108	G. 344	0. 236
対版 123	40.2	4, 79	0.103	C. 329	0. 232
対照 124	41. 7	3. /8	0.102	C. 321	0, 209
対照 125	38. 9	3.40	0, 076	G. 352	0, 248
対照 12€	38. 1	5. 57	0.070	C. 355	0.241
対照 127	38. 2	4, 79	0.073	C. 346	0. 254
対照 128	39. 4	3, 40	0. 113	C. 357	0, 23
本発明 8	44, 5	0, 27	0. 130	0. 297	0. 199

図16は、カーボンブラック N326を55phrの添加量で令有する上記の木発用の試 料と対照の試料の分散特性と離い」を示す。図16に示すデータは、カーボンブラックN326を含有する木発明の新規な

エラストマー複合体のマクロ分散特性がその対想試料より有意に優れていること を明確に示している。図16に示す、カーボンブラック N326を含有する不発明の エラストマー複合体のマクロ分散値は下記式で表される。 MWs.e.t < 0.7×106の場合。

$$D(\%) < 1\%$$
 (13)

そして、0.7×106<MWset<1.1×106の場合、

log (D) < log(1) -2.5× (MMs or (0.7×10°)] ×10-6 (14) 上記対照成料はどれも、MMs or が0.7×10° 未満に低下するよう十分に乾燥混合した後でさえ、どんなMMs or の場合でも、1.0%またはこれより優れたマクロ分散特性を造成しなかった。対照的に、カーボンブラック N326を含有しかつMms or が0.7×10° を超える本が明のエラストマー複合体は、0.2%を超えないD(%)のような優れたマクロ分散を保持している。図16に示す、カーボンブラック N326を含有する本発明の試料および対照の試料のコンパウンド特性と生態特性を、以下の表29に示す。本発列の試料も号では、0.77cm/百万サイクルに過ぎないその非常に低い発展生長速度によって示されているように、発展生長に対する特別に優れた抵抗性を有していることが分かる。事実、本発明の試料はその対応する対照試料よりになかに優れている。このことは、ささに考察したように、本発団の試料の、層度好なMMs or とカーボンブラックのマクロ分散に大きく起因していると考えられる。

表29 カーボンブラック N326を55phrの添加口で含有する駅コンパウンドのコンパウンド特性

試料番号	ムーニー粘度 ML(114) ⑥ 100°C	使度	E100 (psi)	E300 (psi)	引張り強さ (pai)	EB (%)
対照 145	64, 6	60.5	289	1713	3921	548
対膜 146	88, 2	62-4	340	1802	4094	553
対照 147	91. 7	63, 3	391	1917	3991	528
対照 148	96.8	64.3	326	1664	4045	572
対版 149	52. 4	61, 5	310	1763	4029	552
対照 150	67. 7	62.6	326	1855	4055	551
対服 151	76. 5	60.6	287	1641	4015	5/5
対照 152	79. 4	63.6	329	1720	3980	559
対照 153	57. 2	60.1	282	1623	3968	579
対服 154	57. 2	62.8	354	1889	3879	525
対照 155	υγ. 3	62.2	323	1763	3975	556
対照 156	6C. 1	61.9	310	1667	3918	564
対照 157	45. 1	61.2	328	1748	3768	533
対照 158	50. 1	60.6	315	1740	3817	546
対照 169	58. 2	61.3	306	1075	3380	563
対照 160	50.5	62.6	331	1752	3884	549
本発5月3	77. 8	60. 9	277	1563	4167	593

本料番号 神経収発						
対解 146	試料番号	弹性反発				
本発明 9 58, 4 0, 77 0, 0939 0, 225 0, 138	対域 146 147 147 148 148 149 149 149 149 149 149 149 149 149 149	58. 1 57. 6 57. 6 56. 7 56. 7 56. 7 56. 6 57. 6 56. 7 56. 7	2. 52 2. 63 3. 97 2. 64 2. 14 2. 14 3. 56 3. 55 3. 50 3. 31 3. 32 3. 34 3. 34 34 34 34 34 34 34 34 34 34 34 34 34 3	0, 6287 0, 6946 0, 6927 0, 6856 0, 6933 0, 8857 0, 0911 0, 0858 0, 0811 0, 0936 0, 0931 0, 0934 0, 0934	C. 217 C. 205 C. 205 C. 234 C. 234 C. 248 C. 258 C. 258 C. 258 C. 251 C. 261 C. 264 O. 249 O. 249 O. 249	0. 128 0. 128 0. 129 0. 142 0. 150 0. 149 0. 149 0. 147 0. 152 0. 153 0. 144 0. 156 0. 156 0. 158

図17は、カーボンブラックREGAL 660を含有する上記本発明の試料および対照 試料の分散特性とMB。」を示す。図17に示す、選択された木発明の試料と対照試 料には上記のようなエキステンダー油を

含有させた。図17に示すデータは、カーボンブラックREGAL 660を含有しかつMm-っ1位が広範囲にわたっている本発明の新規のエラストマー複合体のマクロ分散特 性がその対照試料より有意に優れていることを明確に示している。図17に示す、 カーボンブラックREGAL 660を含有する本発明のエラストマー複合体のマクロ分散値は下記式で表される。

MWs e i < 0.6×106の場合、

$$D(\%) < 1\%$$
 (15)

そして、0.6×106<MWs at < 1.1×106の場合、

| log (D) < log(1) - 2.5× [MN or (0.6×10%] ×10-6 (16) | 上記対照試料はどれも、 MN or が0.6×10%未満に低下するよう十分に乾燥混合した後でさえ、どんなMN or の場合でも、1.0%またはこれより優れたマクロ分散特性を選成しなかった。対照的に、カーボンブラックRegal 660を含有しかつMN or が0.6×10%を超える本発明のエラストマー複合体は、0.2%より小さいD (%) のような優れたマクロ分散を保持している。図17に示す、カーボンブラックRegal 660を含有する小発明の試料10号および各種の対照試料のコンパウド等性および性能特性を以下の表30に示す。本発明の試料10号は、0.69cm/円刀サイクルに過ぎないその非常に低い集製生足法ので示されているように、単製生足に対する特別に優れた抵抗性を有していることが分かる。事実、この本発明の試料はその対応する特別に優れた抵抗性を有していることが分かる。事実、この本発明の試料はその対応する対照式料よりはるかに優れている。このことは、先に考察したように本発明の試料の一層良好なMN or およびカーボンブラックのマクロ分散に大きく範囲していると考えられる。

表30 カーボンブラックREGAL 660を55phrの添加量で含有する NRコンパウンドのコンパウンド特性

試料番号	ムー・一株式 ML(1+4) @ 10	女 硬度 10°C	£100 (psi)	E300 (sai)	引張り強さ (psi)	(%)
対脳 177		61, 0	219	942		702
5/182 179	87.6	C9 0	1277	0.49	1009	
対照 179	87, 1 85, 6 80, 1 93, 4	64.0	295	915 1134 1139 945 835 920 936 734	4016	644
対服 180	95.6	64.0	271	1139	4016 4058	618
対照 181	90.1	61 0	200	045	4098	661
対照 182	00. 1	50. O	109	335	1994	733
対照 183	90.0	61.0	91E	000	3924 4134	638
対照 184	89. 0 83. 4 7C. 1	69.4	270	320	4236	694
対照 185	50. 1	en n	170	734	3768	717
対照 186	80.0	60.0	106	0.00	4051	666
対照 137	69, 8 76, 7 72, 1 54, 3 55, 7	60.5	100	#20 000	4051 4157 4182	720
刘展 131	70.7	60.0	101	900	2100 2100	704
対照 188	12	64.0	151	333	4240	674
対照 139	54.3	01. 2	222	2019	4240	
対照 130	90. T	ρ <u>ι</u> . 1	183	912	/125	092
対照 101	61. 1					710
対照 132	61.1	60.4	191	4000	4189 4202	716
本発明10	88. 1	62. 9	249	1202	4202	634
滋料香号	神性反発 1	美國中民連攻	摩兵	減量	Ten 3	Tan S
,	(cı	プログサイクル	ν) (i	g)	⊙0℃	@ 60°C
対脳 177						
	E 4 0					n 191
	54. 8	0.24	٥	1040	0.104	0. 131
好顧 178	: 55.6	2. 34	Q.	1649	0, 194 0, 200	0.129
対照 178 対照 179	55.6 53.7	2, 79	Q. Q.	1649 1620	0, 194 0, 200	0.129
対照 178 対照 179	55.6 53.7	2, 79	0. 0.	1620 1385	0. 200 0. 220	0.129
対照 178 対照 179 対照 180 対照 181	55, 6 53, 7 52, 9 51, 0	2, 79 2, 95 3, 41	0. 0.	1620 1385	0. 200 0. 220	0. 129 0. 140 0. 153 0. 185
大照 178 対照 179 対照 180 対照 181 対照 182	55, 6 53, 7 52, 9 51, 0 49, 9	2, 79 2, 95 3, 41 3, 1 1	0. 0.	1620 1385	0. 200 0. 220	0, 129 0, 140 0, 153 0, 185 0, 194
大照 178 対照 179 対照 180 対照 181 対照 182	55, 6 53, 7 52, 9 51, 0 49, 9	2, 79 2, 98 3, 41 3, 11 3, 15	0. 0.	1620 1385	0. 200 0. 220	0. 129 0. 140 0. 153 0. 185 0. 194 0. 192
大旗 178 大旗 179 大旗 180 大旗 原 181 大旗 原 原 182 大旗 原 183 大旗 原 184	55, 6 53, 7 52, 9 51, 0 49, 9 50, 1 48, 0	2, 79 2, 98 3, 41 3, 11 3, 15 3, 11	0. 0.	1620 1385	0. 200 0. 220	0. 129 0. 140 0. 153 0. 185 0. 194 0. 192 0. 208
大放 178 179 180 181 182 大次 次次 次次 次次 次次 次次 次次 次次 次分 分 分 分 分 分 分 分	55. 6 53. 7 52. 9 51. 0 49. 9 50. 1 48. 0 47. 5	2, 79 2, 98 3, 41 3, 11 3, 15 3, 11 4, 59	0. 0.	1620 1385	0. 200 0. 220 0. 267 0. 270 0. 264 0. 284 0. 306	0. 129 0. 140 0. 153 0. 185 0. 194 0. 192 0. 208 0. 209
大放 178 179 180 181 182 大次 次次 次次 次次 次次 次次 次次 次次 次分 分 分 分 分 分 分 分	55. 6 53. 7 52. 9 51. 0 49. 9 50. 1 48. 0 47. 5	2, 79 2, 98 3, 41 3, 11 3, 15 3, 11 4, 59	0. 0.	1620 1385	0. 200 0. 220 0. 267 0. 270 0. 264 0. 284 0. 306	0. 129 0. 140 0. 153 0. 185 0. 194 0. 192 0. 208 0. 209 0. 211
大旗縣 178 179 180 181 182 大旗縣 照照 182 大文文 英族 5 5 7 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8	55. 6 53. 7 52. 9 51. 0 49. 9 50. 1 48. 0 47. 5	2, 79 2, 98 3, 41 3, 11 3, 15 3, 11 4, 59	0. 0.	1620 1385	0. 200 0. 220 0. 267 0. 270 0. 264 0. 284 0. 306	0. 129 0. 140 0. 153 0. 185 0. 194 0. 192 0. 208 0. 209 0. 211 0. 193
178 179 180 181 181 182 182 184 185 187 187 187 187 187 187 187 187 187 187	55, 6 53, 7 52, 9 51, 9 50, 1 48, 0 47, 5 48, 7 47, 8	2, 78 2, 98 3, 41 3, 11 3, 15 3, 11 4, 59 4, 96 3, 79	0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.	1620 1385 1189 1076 1086 1035 0937 1008 1041	0, 200 0, 220 0, 267 0, 270 0, 264 0, 284 0, 306 0, 295 0, 297 0, 285	0. 129 0. 140 0. 153 0. 185 0. 194 0. 192 0. 208 0. 209 0. 211 0. 193 0. 207
178 179 181 181 181 181 183 184 185 187 187 187 187 187 187 187 187 187 187	55. 6 53. 7 52. 9 52. 9 52. 9 48. 9 47. 5 47. 8 47. 8	2, 78 2, 98 3, 41 3, 11 3, 15 3, 11 4, 59 4, 96 3, 79	0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.	1620 1385 1189 1076 1086 1035 0937 1008 1041	0, 200 0, 220 0, 267 0, 270 0, 264 0, 284 0, 306 0, 295 0, 297 0, 285	0. 129 0. 140 0. 153 0. 185 0. 194 0. 192 0. 208 0. 209 0. 211 0. 199 0. 207 0. 203
178 179 180 181 182 183 183 184 185 185 185 185 185 185 185 185 185 185	55, 6 53, 7 52, 0 49, 9 54, 0 54, 0 47, 5 47, 5 47, 8 47, 8 47, 8	2, 79 2, 98 3, 41 3, 11 3, 15 3, 11 4, 59	0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.	1620 1385 1189 1076 1086 1035 0937 1008 1041	0, 200 0, 220 0, 267 0, 270 0, 264 0, 284 0, 306 0, 295 0, 297 0, 285	0. 129 0. 140 0. 153 0. 185 0. 194 0. 192 0. 208 0. 209 0. 211 0. 193 0. 207 0. 203 0. 200
178 178 181 181 182 183 183 184 185 185 185 185 185 185 185 185 185 185	55. 6 52. 7 52. 0 49. 9 50. 1 47. 5 47. 8 47. 8 47. 8	2, 78 2, 98 3, 41 3, 11 3, 15 3, 11 4, 59 4, 56 3, 79 3, 79 3, 71 4, 14	0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0	1620 1385 1189 1076 1086 1085 1085 10937 1008 1041 0985 0967 0962	0. 200 0. 220 0. 267 0. 270 0. 284 0. 384 0. 396 0. 295 0. 297 0. 285 0. 300	0. 129 0. 140 0. 153 0. 185 0, 194 0. 208 0. 209 0. 211 0. 198 0. 207 0. 203 0. 200 0. 203
178 179 181 181 181 183 183 183 183 183 184 185 185 185 185 185 185 185 185 185 185	55, 6 53, 7 52, 9 52, 0 49, 9 48, 0 47, 7 47, 5 47, 7 47, 8 46, 8 47, 46, 8	2, 78 2, 98 3, 41 3, 11 3, 15 3, 11 4, 59 4, 56 3, 79 3, 79 3, 71 4, 14	0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0	1620 1385 1189 1076 1086 1035 0937 1008 1041	0. 200 0. 220 0. 267 0. 270 0. 284 0. 384 0. 396 0. 295 0. 297 0. 285 0. 300	0. 129 0. 140 0. 153 0. 158 0. 194 0. 192 0. 208 0. 209 0. 198 0. 207 0. 203 0. 200 0. 226 0. 226

図18は、カーボンブラック N234を含有する上記の木発明の試料および対態試 料の分散特性と順。」を示す。図18に示す速収された本発明の試料と対照の試料 には、上記のようにエキステンダー加を

含有させた。図18に示すデータは、カーボンブラックN234を含有しかつ瞬 い 値 が高範囲にわたっている本発則の新規のエラストマー複合体のマクロ分散特性が その対叛試料より有意に優れていることを削陥に示している。図18に示す、カー ボンブラックN234を含有する木発明のエラストマー複合体のマクロ分散値は下 記録で表される。

MWs e I < 0.35×106の場合、

そして、0.35×106 < MWs o i < 1.1×106 の場合、

| log (D) < log(0.3) - 2.8× [MMsor (0.35×106)] × 10-6 (18) | 上記対照試料はされも、Mmsor が0.35×106 未満に低下するよう十分に依葉混合した後できえ、どんなMmsor の場合でも、0.3%またはこれより優れたマクロ分散特性を選成しなかった。対照的に、カーボンブラック N234を含有しかつMmsor が0.35×106 を超える本発明のエラストマー複合体は、D(%)が0.3%未満かまたは 0.2未満のような優れたマクロ分散を保持している。図18に示す、カーボンブラック N234を含有する八発明の試料14号および各種の変類試料のコンパウンド特性と性能特性を以下の表31に示す。本発明の試料14号は、2.08cm/百万サイクルに過ぎないその集製生民速度値によって示されているように、集製生民に対する優れた報告性を与していることが分かる。

表31 カーボンブラックN234を55phrの添加量で含有する駅コンパウンドのコンパウンド特性

訓料番号	ム・二一粘度 ML(1)4) 億 100°C	硬度	E100 (psi)			EB (%)
至73 273 274 274 274 274 276 277 277 277 277 277 277 277 277 277	94. E 121. 6 121. 4 132. 2 79. 6 96. 3 108. 6 20. 3 76. 4 99. 8 99. 6 196. 7 77. 3 199. 2 177. 8	68.0 69.5 72.5 71.5 69.0 71.5 69.8 69.8 69.8 70.2 71.5	529 531 544 485	2017 2239 2545 2243 2443 2131 2273 2574 2416 2554 2574 248 2574 248 2574 248 2574 248 2574 248 2574 248 2574 248 2574	3925 3994 3964 3857 3874 3563 3832 4027 3896 3867 3788 3831 3836 3834	511 561 472 520 469 469 532 451 465 475 484 444 456 461 551
試料番号	弹性反発 电数 (cal/ fi	生長速度 万サイク	···· 摩頼 ル) (減量 g)	Tar.of Ge () C	 Tan గ్ @ 60°C
对照 273 对照 274 对照 276 对照 276 对对原 277 对对原 278 对对原 280 对对原 280 对所服 280 对所服 285 对所照 285 对所照 285 对对照照 285 对对照照 285 对对照照 285 对对照照 285 对对照照 286 对对解解 286	47. 2 46. 1 46. 9 47. 1 48. 8 45. 4 48. 3 46. 5 44. 2 47. 0 47. 0 45. 6 46. 4	2. 14 1. 84 1. 70 1. 21 2. 22 2. 40 2. 30 1. 81 3. 10 2. 2. 41 1. 99 2. 99 2. 35 2. 39 2. 39 2. 39 2. 39	0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	3503 3583 3538 3620 3622 0622 0634 3580 0546 0558 3537 0599 0519 0510 0510 0511 0510 0638	0. 286 0. 274 0. 284 0. 286 0. 270 0. 305 0. 305 0. 306 0. 298 0. 307 0. 309 0. 304 0. 295 0. 294 0. 305 0. 294	0, 183 0, 173 0, 177 0, 173 0, 196 0, 198 0, 198 0, 182 0, 182 0, 182 0, 183 0, 173 0, 173 0, 198 0, 198

図19は、添加量55phrの前述のN110カーボンブラックを含有する、本発明及び 対照試料の分散性及び順。」を示している。図19に示されたデータは、N110カーボンブラックを含有する本発明の新

規なエラストマー複合体のマクロ分散性が、臓られ何の広範を範囲にわたって、 対照試料のそれに比べて有意に優れていることを明確に示している。 N110カー ボンブラックを含有する本発明のエラストマー複合体のマクロ分散値は、図19に 示されたように、下記式で説明される:

$$D_{-}(\%) < 0.5\%$$
 (19)

(MNs at < 0.35×10 の場合) : 及び

$$log(1)$$
 $< log(0.5) + 2.5 \times [MW_{5 ol} - (0.6 \times 10^6)] \times 10^{-6}$ (20)

(0.35×10° < MPs o i < 1.1×10° の場合) である。対無試料は、いかなるMPs o i でも、例え0.35×10°以下のMPs o i に低下するのに充分なだけ乾燥混合した後であっても、0.5%のマクロ分散性は造成されなかった。対照的に、 N110カーボンブラックを含有し、かつ0.35×10°以上のMPs o i を有する、本知用のエラストマー複合 体は、0.2%未満の1) (%) のような、優れたマクロ分散を有する。

図20は、添加は33phrの前述のN351カーボンブラックを含有する、本発明の試料22度び対照試料の分散性及び欄solを示している。図20に示されたデータは、N351カーボンブラックを含有する本発明の新規なエラストマー複合体のマクロ分散性が、欄sol 何の広範を範囲にわたって、対照試料のそれに比べて、有意に優れていることを明確に示している。N351カーボンブラックを含有する本発到のエラストマー複合体のマクロ分散儀は、図20に示されたように、下記式で説明される:

$$D_{-}(\%) < 0.3\%$$
 (21)

(MWs a) < 0.55×106の場合) : 及び

log(T) $< log(0,3) + 2.0 \times [MW_{501} (0.55 \times 10^6)] \times 10^{-6}$ (22)

(0.55×106<MWsor<1.1×106の場合)である。対照試料は、いかなるMWsorでも、例え0.35×106以下のMWsorに低下するのに

充分なだけや製混合した後であっても、1.0%のマクロ分散量が達成されなかった。対拠的に、N351カーボンブラックを含有し、かつ0.35×10°以上の鵬。」を 有する、本地明のエラストマー複合体は、D(%)0.2%未満のような、優れた マクロ分散を有する。

図21は、添加量55phrの前述のSTERLING(登録商標)6740カーボンブラックを 含有する、本発明の試料No.23及び対照試料の分散性及び馴らいを示している。図 21に示されたデータは、STERLING(登録商標)6740カーボンブラックを含有する 本発明の新規エラストマー複合体のマクロ分散性が、Mm。i 値の広範を範囲にわ たって、対照試料のそれに比べて、方意に優れていることを明確に示している。 STERLING (登録商標) 6740カーボンブラックを含有する本発明のニラストマー複 合体のマクロ分散使は、図21に示されたように、下記式で説明される:

D (%) < 0.1%

(23)

(MWs a) < 0.3×106の場合): 及び

 $\log (1)) < \log(0, 1) + 2.0 \times (Missol (0.3 \times 10^6)) \times 10^{-6}$ (24)

(0.3×106 < MM。 or <1.1×106 の場合)である。対照試料は、いかなるMM。 or でも、例え0.3×10⁶以下の網。 or 定低下するのに充分なだけ乾燥混合した後であっても、0.1%のマクロ分散性は達成されなかった。対照的に、STERLING(検録商標) 6740カーボンブラックを含有し、かつ0.3×10⁶以上のMM。 or を有する、本発明のエラストマー複合体は、D(%)0.2%未満、更には0.1%未満でさえあるような、保犯たマクロ分散を有する。図21に示されたSTERLING(模録商標)6740カーボンブラックを含有する、本発明の試料No.23なび対照試料の化合物の特性及び性能特性を、下記表32に示した。本発明の試料No.23は、その色裂生以速度低が、おずか0.91cm/ミリオンサイクルであることによって示されるように、角裂性良

に対する良好な抵抗性を有することが認められる。実際には、本発明の試料は、 対応する対抵試料よりも、非常に優れている。これは、前述のように、本発明の 試料中のカーボンブラックのより良い間。」及びマクロ分散に大きく起因すると 考えられる。

表32 55phrの添加量での、STERLING(登録商標)6740カーボン ブラックを含有するNR化合物の化合物特性

J.¥:L No.	ム・ニ・粘度	硬度	E 100	E 300	引張り強さ	EB
	ML(114) @ 100°C		(psi)	(psi)	(psi)	(%)
対脈412	75, 50	65, 1	467. 0	2308.0	3519	451
x186413	85, 70	65, 7	469.0	2314.0	3655	479
対照414	92, 70	67.7	462.0	2243.0	3613	472
対照415	99, 60	66.9	492.0	2260.0	3572	477
対場416	74, 50	65.8	52L 0	2468.0	3584	445
対照417	78, 20	67. 1	502.0	2372. D	3445	436
対脈418	82.00	66. 0	534.0	2418.0	3604	453
対照419	86, 10	67.8	540.0	2330. 0	3620	475
対14420	66, 70	66.0	515.0	2332.0	3468	444
対版421	76, 30	67.8	438.0	2310.0	3375	440
対配422	78, 30	65. 8	548.6	2440.0	3549	442
対服423	82, 10	66.5	487. 0	2219.0	3452	466
対限424	64. 80	6£. 5	541.0	2249.0	3397	445
対照425	67, 50	66.5	524.0	2374.0	3474	445
刘昭426	7C. 30	66.9	546.0	2351.0	3428	446
対脳427	71, 00	66. 1	554.0	2340.0	3322	435
本発明23	116, 50	64. 8	453.6	2241. 0	3324	443

述料 No.	弹性反発	龟裂生長速度 (cm/million cycles)	磨料減量 (g)	Tanð @C℃	Tano @ 60℃
対照412	59. 8	5, 01	0. 127	0. 203	0.107
対照413	60.0	3, 69	0, 128	0.203	D. 108
对阿414	59. 3	3, 96	0. 126	0, 203	0. 114
対照415	58.8	4, 5€	0, 12	0.217	0. 118
対取416	60.3	5.6/	0.117	 183 	0.094
対版/117	60.0	4.67	0.112	0, 202	0.104
対展413	59. 3	4, 23	0.125	0.204	0, 105
対照419	57. 5	3, 22	0.122	0.218	0, 117
対照420	€0. 0	4, 23	0.131	0, 204	0, 099
対照421	58.8	3, 94	9, 127	0, 206	0, 105
対脈122	59. 8	3, 98	3, 126	0, 210	0, 106
xt14423	56. 8	3, 85	0, 12	0.213	0, 117
対照424	58, 3	4, 54	0. 13:	0.200	0. 104
対36425	58.8	3. 65	0.129	0, 207	0, 100
対系426	58. 0	3, 97	9, 134	0.211	0, 110
★ 33427	56. 9	3, 25	0.126	0.217	0. 115
本発明23	57. 3	0. 91	0. 1642	0. 204	0. 124

追加実施例:加疏された試料

前述の選択された本発明の試料及び対応する対照試料の両方を含む、多くのマ スターパッチ試料を、加備しかつ試験した。特に、試

料は、前記表8のステージ目に従って、表9の配合を用いて混合し、最終化合物 を生成した。その後各々の最終化合物は、実質的に完全参加確が造成されるまで 、標準的手法を用い、約150℃で、型の中で加備した。この加倫された試料の性。 能特性は、前述の測定法に従って、すなわちASTAL D3629 94による回転加曲試験機を用いて、各々の亀製生長速度を測定することによって、決定した。亀製生長を測定するるために使用した回転加由試験機能、市販のものであり、かつ周知である。例えば、1995年の国際三ム会議議事録(the Proceedings of the International Rubber Conference)(並元、日本)文書No. 27A - 6(p. 472 475)において議論されている。これらの化合物は、100℃及び屈曲自45°で試験した。・般に当業者は、このような化合物における角製生長速度が、大照ゴムの分子量及びカーボンブラックの分散性によって、すなわち、変化合物の刷いす及びり(%)値によって影響されることを点めている。より高い欄のより低いより低いり(%)は、低下した角製生長速度に良く相関している。本治月の試料Mo. 9,10及び16に関する無製生長速度及び他情報は、下記表33元末した。対応する対照試料に関する影当なる試験の結果は、カーボンブラックの選択によってグループ分けし、下記表34に示した。更に、本発明の試料の、24~32及び対応する対照試料について、Tan 6 max 660℃を測定した。本発明の試料に関するTan 6 max 660℃

表36に示された列照試料No.444~450は、RS51天然当厶を用いる対照試料コードM2D1について、先に示した方法に従って製造した。全ては、5 phrのエキステンダー抽と共に、表36に示した添加量(phr)のカーボンブラックN234を使用した。

表33 本発明の試料の無裂生じ速度

本発明試料 No.	(3/添加量/油	M*** (K)	CCR(cm/million cycles)
9	3328/55/0	666	0. 77
10	E66 0/55/0	678	0, 69
16	1/234/55/0	500	0, 83

表34 対照試料の角製生長速度

่ ⊐ หั	N 234/55phr/ 0		RSSI
	試料番号	₩,,; (K)	CGR (cm/nillion cycles)
M 1 D 1	273	588	2.14
M 1 D 2	274	669	1.84
M 1 D 3	275	759	1.70
M 1 D 4	278	896	1.21
M 2 D 1	277	580	2. 22
M 2 D 2	278	602	2.46
M 2 D 3	279	631	2.00
M 2 D 4	280	667	1.81
M 3 D 1	281	457	3, 10
M 3 D 2	282	476	2. 33
M 3 D 3	283	193	2.41
M 3 D 4	284	495	1, 99
$M \leq D/1$	285	3"2	2.99
M 4 D 2	286	382	2.85
M 4 D 3	287	381	2.93
M 4 D 4	238	403	2, 39

表34 対照試料の亀裂生長速度(続き)

7 - F	N 325/55pb	ir/ 0	RSS1
	試料番号	(K)	CGR (cm/million cycles)
MiDi	145	550	2, 84
M i D 2	146	68€	2, 52
M 1 D 3	147	650	2,03
M 1 D 4	148	724	1.63
M 2 D 1	149	517	3. 39
M 2 D 2	150	572	2. 77
M 2 D 3	151	613	2.61
M 2 D 4	152	69€	2, 79
M 3 D 1	163	489	3. 12
M 3 D 2	:54	321	3. 35
M 3 D 3	1.55	504	3.63
M 3 D 4	156	538	3, 58
$M \neq D 1$	7.87	415	3.02
M 4 D 2	188	447	3, 81
M 4 D 3	· a9	466	3. 23
M 4 D 4	160	469	3. 19

表34 対照試料の亀裂生長速度(続き)

n – k	Regal660/55phr/0		RSS1
	紅料番号	(K).	(CR (cm/million cycles)
MIDI	177	674	
M 1 D 2	178	792	2, 34
M 1 D 3	179	891	2.78
M 1 D 4	180	676	2.98
M 2 D 1	181	598	3, 41
M 2 D 2	182	302	3, 11
M 2 D 3	183	397	3, 15
M 2 D 4	184	359	3. 11
M 3 D 1	185	478	4, 59
M 3 D 2	186	506	4, 06
M 3 D 3	187	562	8. 58
M 3 D 4	188	559	8. 79
M 1 D 1	189	401	S. 71
M 4 D 2	190	426	4.14
M 4 D 3	191	166	
M 4 D 4	192	449	4.78

表35 本発明の試料の60°CでのTan &

本発明の試料 No.	· N234 添加量/油(phr)	MF _{ent} (K)	Max. Tan∂@60°C
24	48/5	569	0, 169
25	53.75	485	0. 175
26	58,∕ 5	447	0, 191
27	€3∕5	403	0.219
28	€8/5	378	0. 227
29	49/5	€18	0, 159
30	54 / 5	482	0, 171
31	68/6	390	0. 228
32	65/5	325	0, 224

試料 Vo.	MY (K)	D (%)	N234添加量/舛(phr)	Max. Tank (@60°U)
444	423	0, 25	37/5	9, 154
445	409	0. 37	42./5	0, 170
446	379	0.42	4€∕5	0.179
447	361	0.58	51 / 5	D. 195
448	366	0. 27	53./ 5	0. 212
449	290	0. 39	58./ 5	0. 215
450	296	0.64	69/5	0. 245

表33及び34の比較から、本発用の試料により、対照試料と比べて、有利に低い 年製生長が選成されたことが認められた。低い年製生長速度は、良好な証外性、 及びタイヤ川途などを含む非常に多くの川途に関連した特性に利関している。更 に、表35及び36を比較することで、本発明の試料により、より良いTan 8, max値 、すなわち

対照試料の値よりも低い値が達成されることを認めることができる。従って、低

い転がり抵抗に応じて低いヒステリシスが要求される、例えばタイヤ用途などを 含む、非常に多くの製品用途のために、本発明の試料により改善された性能が達 度される。

本発明のエラストマー複合体の有利な性能特性は、図22に図示された、N234カ ーボンブラックを含有する本発明の試料No. 16の角製作長速度、及び対応する対 基試料、No. 273~288の試験結果によって例証される。特に図22は、対照試料に 関するMis at 及び角裂生長速度の間の利関、更には本発明のエラストマー複合体 における優れたマクロ分散の有利な影響を明確に示している。図22 24及び表33 36に示されたMk at 値が、加硫前のマスターバッチ材料に関するものであるこ とは理解されなければならない。加硫された材料の分子量は、未加硫のマスター バッチの棚。。。 信に良く相関すると即解される。燗。。」 だ約0.25×10゚~0.6×10゚ の範囲である対照試料の角裂生長速度は、MMsorに対する直線の相関関係によく 一致していることが認められる。対照的に、Mps。」が0.5×100である本発明の試 料Na. 16は、対応するいずれの対照計料よりも、未発用の諸料がより良いマクロ 分散1) (%) であるために、有意に良好な(すなわち、低下した)亀裂生長速度 を有する。これは更に、図23に示された同様のことによって確認され、ここでは N326カーボンブラックを含有する本発明の試料No. 9の角裂生長速度が、対応 するあらゆる対照試料No. 145~160よりも、有意に低く、かつその利用直線より もかなり低いことが認められる。同様に図24においても、本発明の試料No. 10の 優れたマクロ分散が、対応する対照試料No. 177~192によって確立された角刻生 長速度及び刷。この相関直線のはるかに下方に位置する、角裂生長速度の結果に ついて認められる。図25において、本発明の記類No. 24~28及び本発明の記料No. 29

 \sim 32について、最大Tan δ は、対応する対理試料No. 444 \sim 450よりも、より良く、 すなわち低く、図示される。

本発明のエラストマー複合体に関する前述の優れた角製生長の結果は、単に使 労特性の利点を示すのみではなく、優れた引製及び切削り (cut and chip) の抵 抗性のような、破壊特性における利点も指摘している。本発明のエラストマー後 合体に関する前冠の優れたセステリシスの結果は、単に自動車タイヤの川途での 低い転がり抵抗(及び対応する高い燃費)を示すのみではなく、発熱減少のよう た。性能特性に関する有利な改善点も指摘している。これらの優れた特性、疲労 及び引袈抵抗性、低いとステリシス、少ない発熱などのうちのひとつ以上が、本 発明のエラストマー複合体を、タイヤ川途のような商業的川途、及び工業用ゴム 製品における使用に良く適したものにしている。タイヤ用途に関して、本発明の 様々な好ましい実施態様が、特に下記のような使用に良く適している:タイヤト レッド、特にラジアル及びバイアストラックタイヤ、オフロード ("ORT") タ イヤ、飛行機用タイヤなどのためのトレッド:サブトレッド:ワイヤスキム:サ イドウォール;更生タイヤ川のクッションゴム;並びに、類似のタイヤ川途であ る。本発明の魔々炎好害しい皮旋進機によって達成された修れた性能操性は、政 善されたタイヤの耐久性、トレッド寿命及びケーシング寿命、自動車のより良い 燃費及び他の利点を提供する。工業用ゴム製品に関しては、本発明の様々な好ま たい事倫飾様が、特に下記のよう条使用は、特に良く確している(エンジンマウ ント、ハイドロマウント、橋梁支承及び胂潔免娠裝置、タンクトラック又はトレ ッド、採鉱ベルト及び類似の製品用途である。本発明の様々な実施態様によって 達成された修れた性能特性は、このような製品用途に関して、改善された疫労昂 命、耐久性及び他の利点を提供する。

図26~29は、一般に図8に対応している、カーボンブラックの形態、ストラクチャー(DBPA) 及び表面積(CTAB)を図示している。図26のカーボンブラックの形態網域261は、現在OTRタイヤトレッド用途のために商品化に使用されているカーボンブラックを含んでいる。欠印262は、領域261が、本発制に従って、有利に拡張され得る方向を示している。切削り抵抗、亀裂生良抵抗及び引裂抵抗のような性能特性は、一般に向きのついた欠印262対照の方向に改善すると理解されるが、しかし従来は、天然ゴムの分子量の減少、及び/又はこのような大きい表面積、ローストラクチャーのカーボンブラックの使用から生じる針周なマクロ分散に起因した。これら及び他の特性の似下の代値であると理解されていた。本発明のエラストマー総合体は、それらの優れたマクロ分散及び側によりの点で、著しく

改善されたOTRトンッド材料を達成するために、向きのついた矢印262で示されたような、このようなローストラクチャー、大きい表面積のカーボンブラックを使用することができる。

回様に、図27のカーボンブラックの形態領域271は、トラック及びバス(I/B)のタイヤトレッド川途のために、現在商品化に使用されているカーボンブラックを含む。矢印272は、領域271が、本治用に従って、有利に拡張され得る方向を示している。副始純性のような性能特性は、一般に向きのついた矢印272対象の方向に改善すると理解されるが、しかし従来は、該ゴムの分下量の減少、及び/又はこのような大きい表面積のカーボンブラックの使用から生じる資動なマクロ分散に起因した。これら及び他の特性の低下の代償であると理解されていた。本発明のエラストマー複合体は、それらの優れたマクロ分散及び個。可以で、改善された「/Bトレッド材料を達成するために、向きのついた矢印272で示されたような、このような大きい表面積のカーボンブラックを使用することがで

ぎる。

同じく図28のカーボンブラックの形態領域281及び283は、各々、トレッドペース及び東川春卓(PC) 用タイヤトレッド用途のために、現在商品化に使用されているカーボンブラックを示している。向きのついた欠印282及び284は、各々、領域281及び283が、本発明に従って、有利に拡張され得る方向を示している。発熱性(HBU)及び転がり抵抗のような性能等性は、一般に向きのついた欠印282対象の方向でトレッドペースを改善すると理解されるが、しかし従来は、該ゴムの分子星の減少、及び/又はこのような大きい表面積、低ストラクチャーのカーボンブラックの使用から生じる、役勢なマクロ分散に起因したこれら及び他の特性の低下の代償であると理解されていた。同様に、転がり抵抗のような性能特性は、

般に向きのついた矢田284対象の方向でPCトレッドを改善すると理解されるが、しかし従来は、該ゴムの分子量の減少、及び/又はこのような大きい表面積、低ストラクチャーのカーボンブラックの使用から生じる代詞なマクロ分散に起因した、これら及び他の特性の低下の代償であると理解されていた。 本契則のニラストマー後合体は、それらの優れたマクロ分散及びこのようなエラストマー複合

休中の任意の高分子保存剤の点で、改善されたトレッドベース及びPCトレッドを 達成するために、各々、矢印282及び284で云されたような、大きい表面積、低ス トラクチャーのカーボンブラックを使用することができる。

回様に、図29のカーボンブラックの形態網域291、293及び294は、各々、守イドウェール、エペックス及びスチールベルトタイヤの川途のために、現在商品化に使用されているカーボンブラックを示している。向きのついた矢印292及び295は、各々、領域291及び294が、本発明に従って、有利に抵棄され得る方向を示している。

発熱性 (HBU) 及び疲労方命のような性能特性は、向きのついた矢印292対象の方向でサイドウォールを改善すると理解されるが、しかし従来は、該ゴムの分子量の減少、及び/又はこのような低ストラクチャーのカーボンブラックの使用から生じる、資料なマクロ分散に起因したこれら及び他の特性の低下の代償であると理解されていた。同様に、発熱性、加工及びワイヤ技者のような性能特性は、一般に向きのついた矢印295対象の方向でステールベルトエラストマー材料を改善すると理解されるが、しかし従来は、該ゴムの分子量の減少、及び/又はこのような大きい表面積、低ストラクチャーのカーボンブラックの使用から生じる質素なマクロ分散に起因した。これら及び他の特性の低下の代償であると理解されていた。本発明のエラストマー複合体は、優れたマクロ分散及びこのようなエラストマー複合体中の任意の高分子保存剤の点で、改善されたサイドウォール及びステールベルトゴム材料を達成するために、各々、矢印292及び295でむされたような、人きい表面積及び/又は低ストラクチャーのカーボンブラックを使用することができる。

泊加の)実施領: 他の)充填剤を含有する好事しい実施態様及び対略試料

本発明のある好ましい実施鉄様に従うエラストマー複合体の割の試料、及びそれに対応する対限試料を製造した。これらの第一の群は、先にシリコーン処理したカーボンブラックと称された型の、多相凝集 (multiphase aggregate) 充填剤を用いた。

特に、発明の試料No.33~34は、Cabot Corporation(ビレリカ、マサチューセ

ッツ州)から市販されている、ECOBLACK (登録商標) シリコーン処理したカーボ ンプラックを使用した。このようなECOBLACK (登録商標) 充填削は、カーボンブ ラックN234に類似した、形態学的特件、すなわちストラクチャー及び表面積を 有する。試料

No. 33な、45phr ECOBLACK (登録商標) 充垣剤を使用し、かつエクステンダー 油は使用しなかった。試料No. 34は、68phr ECOBLACK (登録商標) 充填剤を使用 し、かつエクステンダー油は使用しなかった。天然ゴム並びにカーボンブラック 及びシリカ充填剤の配合物を含有する。本発明のエラストマー複合体に関する。 様々な製品用途のための典型的な充填剤及びエクステンダー油の使用については 、表37に示した。表37において示された組成物中のシリカ充填剤の使用は、典型 的にはカーボンブラック充填剤の同様の量で置き換えられるであろうことが則解 されなければならない。

表37 タイヤ川途のための典型的MR配合物

用途	カーボンブ ラック型	カーボンブ ラック添加量	油蒸炉量	シリカ添加量
トラック/	N110, N115, N121,	40 – 60phr	0 - 20phr	0 — !Cphr
バストレッド	N134, N220, N299			
OTR トレッド	N110, N115, N220,	45 55phr	$5 + 10 \mathrm{phr}$	5 20phr
	N231			
スチール	V33g	50 75phr	0 āphr	0 2Cphr
ベルト				
トラックノバス	N33C, N550	40 60phr	0 · · 20phr	
トレッドベース				
カーカス	N329, N330, N350	40 60phr	5 3 <i>)</i> phr	
プライ				
サイドウォール	N330, N351, N550	3C-60phr	5 -33phr	
エペックス	N328, N330, N351	50-90phr	0-20 phr	
LRIK PC	N234, N299, N339	40 60phr	0 33phr	
トレッド	K343, X347, N351			

試料の第二の群は、シリカ及びカーボンブラックの配合物又は混

合物を使用した。カーボンブラック及びシラカ充腐剤の配合物を使用する本が削 の実施族様において、これらが、少なくとも約60:40の重単比で使用されること が一般に好意しい。すなわち、このマスターバッチ中での該エラストマーの良好 な凝固を達成し、かつシリカの再凝集を減少又は阻止するためには、カーボンブ ラックは、液充填剤を少なくとも約60重量%含むことが好ましい。物に、No.35 ~38の実施剤においては、表40に示されたように、カーボンブラックは、PPG in dustries (ピッツパーグ、ペンシルバニア列、米国)から入手可能な、表面積8E Tが150m2/g) 表面積0BPAが190mils/100g。四7及び主要を特度が19nmである 、特定の510g 充填剤HISII (登録商標) 233と共に使用される。

本発明の試料の全て、すなわち、追加の木発明の試料No.33~38は、前述の木 発明の試料No. 1~32において使用された方法及び装置に従って、製造した。本 発明の試料No. 33から38の各々において使用された方法及び装置の詳細は、下記 表38に示した。試料No. 33~38において使用されたフィールドラテックス(field latex)又は濃縮物は、場合によって、前記表24に示したものと類似している。 表38のデータは、前述の本発明の試料No. 1~32に関して表25において提供され たものと対応していると則解される。表38に列記されたカーボンブラック充填信 "CRX2000"とは、前述のECOBLACK(登録商標)シリコーン処理したカーボンブ ラックのことである。

108X571	CBART	(364)	7,5	2 2 2	13.5	로년 0 œ		4 K3)	((1)) 存曜			n osos ni mieri		버디표	(jad)	11200 14500 14500		H	### ### ###	88888
ノズル末コ	東北ハル	(iii)	0,0	9	ri ci	ക്ക	!	無4四	fw(in)	88	38	n n n n	10067		(DSE)	10.7 8.8 1.	വിയ വി എവിസ്	13	(EVE)	*8222
日本を日	地	ð	0,029	0.00	0.023	600 600 600	!		Ca)			 അതല	3*	12×	東京(ft/sec)	1-10-4 + 10 e		İ	受要心心吗	00000 00000 00000 00000
	张田 松玉	- :		o wa	9	00		(図の鉄	お車		4 64	d rd cd						L	上成约合木面 (%)	6) 60 - 10 - 10
	1:Sil 233	(NF.)#(E/2	00	2	6	នន	発展で		(四) 英草	888	\$ 135 5 45	#####################################		カナックス密軸	CIDA (SE)	Plant Plant	24 98 24 98 24 98	一年 ・ 学者		ನನಗನನ
茶や米		SKITISE (phr.)	6.5		=	88	7.512%		長者(in)	91		222	1	死,	Sectoflex(ptr)	4 T 4			ム 生成物温度 (・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	82858
Cahat エラストマー教育学	セーバンブラック		-	_	_	67.10		第24公子	-∰(in)	. 22	151	ಚಿವನ ಕಿರಿಕ	治令ン	製作院二独		සෙලා ප් ප් ප්		 	最終アラムゴ(名) 南人田(名)	V-14
Short	177					STEXT 196			<u>"</u>					# F	(July Chira)			14	7,745	အခုခုရ (၁) ကြောင်းကို (၁)
! !	T. Patrice	1	17.77X	17777	アンフス	ガナックス)	141区公	E.#(10	n.		700		1. スタリー電送	(D4/49) :	9288	588	XB	を紹介の表表を	The last of the Co
	-		74-15 K3	4	7		ļ L	Į.	(EEE(in)	51.5		 		スシノーが出	(Eb/uin)	ಪುವುದ್ರ ಚಿನ್ನಾರು	മയം സ്യീഗ്	スナーノメ	HOH (jsd)	1680 2000 2334 2340
4.0803.0	2	WANTED.	52.7	8	8	 	- C. C. C.	0 K K 1	g E	Ħ.	, 121	8228	4	5 7 7 7	100-100	888	38338		STATES	*******

対照試料451~498は、前述の対照試料No. 1~450に示された方法及び装置に 従って製造した。451~466のマスターバッチに関する、製造コード(先の表13を 参照のこと)、充填削添加量、ゴム、Maio 及びマクロ分散は、下記表39に示す 。本発明の試料No. 33~38に関する、製造コード、充填削添加量、ゴム、Maio 及 びマクロ分散値は、下記表40に示す。表39から、対照試料451~466は、本発用の 試料No. 33及び34の組成に一致していることがわかる。同様に、対照試料467~49 8は、本発明の試料No. 35~38の組成に一致している。

表39

$\neg - F$	CRX2000/44	1/0		· CRX2000/58	/0	
		RSS1			RSS.	
	試料番号	MW (K)	D (%)	試料香号	И» (К)	D (%)
M 2		909			909	
M 3		590			590	
M 2 D 1	451	461	3. 48	459	333	ε. 61
M 2 1) 2	452	474	3, 68	460	392	5,71
M 2 D 3	453	489	7. 17	461	388	£. 48
M 2 D 4	454	515	6. 28	462	394	8.05
M 3 D 1	455	393	2. 89	463	280	2, 23
M 3 D 2	456	422	2, 87	464	298	2, 13
M 3 D 3	457	435	4, 15	465	350	4, 05
M 3 D 4	458	449	3. 23	466	379	7.22

表40 本発明試料のゾル分子量及び未分散面積

本発明	CB/添加量/油	MF	Ð
試料番号		(K)	(%)
33	CRX2000/44/0	380	0,18
34	CRX2000/58/0	448	0.10
35	N920/BiSi1232/43/10/5	500	0.14
36	N234/HiSil233/40/10/0	490	0.36
37	N234/HiSi1233/30/20/0	399	0.23
38	STERLINGC740/01811283/30/29/0	354	0.39

&41

$\pi + 8$	 N220/TriSi1	233/43/10/	/ 6	N234/NiiSi1	233/40/10/	⁷ 0
		RSS1			RSS1	
	試料香号	(K)	D (%)	試料香号	M (K)	D (%)
M 2		803			909	
мз		601			590	
M 2 D 1	467	493	1, 51	475	443	8. 74
M 2 D 2	468	537	2. 61	476	517	10.9
M 2 D 3	469	523	2, 82	477	569	12, 5
M 2 D 4	47C	615	2, 95	178	592	8, 25
M 3 D 1	471	417	0, 95	479	358	6, 65
M 3 D 2	472	438	1, 40	480	420	13, 8
M 3 D 3	473	433	2. 15	481	516	13. 9
M 3 D 4	474	485	2. 22	482	441	7. 25
コード	1,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	200 (00 (00	(e	OMERNI TRIGOR	uz ministr	ne ica ina i
J- F	N234/H:Si1	233/30/20/	ro	STERLING67	40/1/18:12	52/20/20/2
		200.				
		RSS:	_		RSS:	
	試料番号	RSS1 MW.u: (K)	D (%)	計料語号	RSS:	D (%)
M 2	試料番号	MWsu:		試料番号	Whan,	
M 2 M 3	試料番号	(K)		三番科法	(K)	
	試料番号 483	909 909		試料番号	808 (K)	
м 3		MW (K) 909 590	(%)		909 590	(%)
M3 M2D1	483	MW.u: (K) 909 590 394	(%6) 4, 37	191	909 590 430	3, 77
M 2 D 1 M 2 D 2	483 484	MW.u: (K) 909 590 394 507	(%6) 4, 37 5, 66	191 192	900 590 430 488	(%) 3, 77 4, 39
M 2 D 1 M 2 D 2 M 2 D 3	483 484 485	MW: (K) 909 590 394 507 526	4, 37 5, 66 4, 7	491 492 493	909 590 430 488 517	3, 77 4, 39 5, 37
M 3 M 2 D 1 M 2 D 2 M 2 D 3 M 2 D 4	483 484 485 486	MW.u.: (K) 909 590 394 507 526 568	(%6) 4, 37 5, 66 4, 7 5, 94	491 492 493	909 590 430 488 517 563	3, 77 4, 39 5, 37 4, 66

M 3 D 4 49C 432 5, 26 498 448 3, 29

本発明の試料は、33~38のマスターバッチにおける優れたカーボンブラック分散は、表39 41に示された、マクロ分散性及び幅は、付の比較によって明らかになる。ECOBLACK(登録商標)シリコーン処理したカーボンブラックで製造された本党明の試料は、33、34、及び対応する対態試料は、図30において、片対数プロットで比較した。優れたカーボンブラック分散が、本発明の試料は、関して、図30において認められ、これは、本党明の内容に従ったエラストマー複合体の知识しい交通態様を表している。本発明の試料は、図30の線301の下方に位置する一方で、対照試料は、線301の上方に位置し、貧弱な分散を有している。実際には、図30に示された好ましい支施態様は、個5。1が0.4×100を有利に超えるような値であっても、0.2%のD(%)値算で低下した。図30に示されたデータは、ここで明らかにされたデータは、ここで明らかにされた、シリコーン処理されたカーボンブラックを含

有する、新規なエラストマー複合体のマクロ分散性が、従来の乾燥混合法と同等の成分を使用することで達成されるものよりも、顕著に優れていることを開催に表している。図30に示された本発明のエラストマー複合体のマクロ分散値は、下記式で説明される:

D (%) <1.0%

(25)

(MWs a) < 0.4×106の場合) : 及び

log (D) <log(1.0)+2.0× [MYsol (0.4×10°)] ×10-6 (26) (0.4×10° < MWsol < 1.1×10° の場合) である。

D(%)は、10ミクロン以上の欠陥について測定された未分質面積の割合であること、及び1%が、これらの本発明の好ましい実施医様に従うマスターバッチに関するマクロ分散性液値であることが認められるであろう。すなわら、いかなる依疑素類りされたマスターバッチも、あらゆる幅601において、例え0.4×10⁶以下の順61に低下するのに充分をだけ乾燥混合した後であっても、マクロ分散性1.0%以上を造成しない。図30に示された好きしい実施基様は、前述の関値以下にまでよく低下する。シリコーン処理されたカーボンブラックを含む、本発明のエラストマー複合体が、マクロ分散性及び幅661の間で、これまでは達成されなかったパランスを提供することを認めることができる。

シリカ充填剤と配合されたカーボンブラックを含有する本発明の試料Mo.35~3 8及び対応する対限品深は、図31の片対数ブロットにおいて、同等であった。特 に、図31は、本発明の試料Mo.35~38及び対応する変態試料Mo.467~498のマクロ 分散値及び腕。正常について示す。優れたカーボンブラック分散が、本発明の試 料に関して、図31において認められ、これは、本発明の内容に従ったエラストマ 一複合体の好よしい実施態能を表している。本発明の試料は、著合が良いことに 図31の線311の下方に位置する一方で、全ての対照

試料は、線311の上方に位置し、針割な分散を有している。実際には、図31に示された今での好ましい実施機様は、0.4%のD(%) 位まで低下した。図31に示されたデータは、ここで明らかにされた瞬。」(権の範囲にわたってカーボンブラック/シリカ配合物を含有する、新規なエラストマー複合体のマクロ分散性が、従来の依拠素練り混合法の同等の成分を使用することで達成されるものよりも、顕著に優れていることを明確に表している。図31に示された本絶用のエラストマー複合体のマクロ分散値は、下記式で説明される:

D (%) < 0.8%

(27)

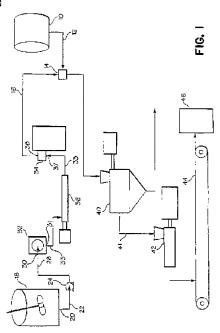
(MNs ol < 0.5×106の場合) : 及び

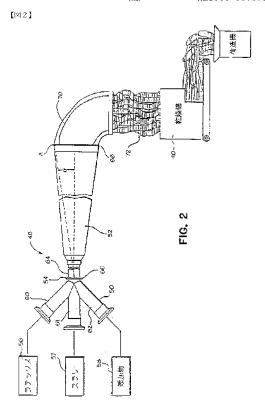
D (素) は、10ミクロン以上の欠損について測定された未分数面積の割合であること、及び0.8%が、これらの本発用の好意しい実施機様に従うマスターバッチに関するマクロ分散性関質であることが認められるであろう。すなわち、いかなる乾燥素練りされたマスターバッチも、あらゆる臓・ロにおいて、例え0.4×10⁶ 以下の臓・ロに低下するのに充分をだけ依燥混合した後であっても、マクロ分散性0.8%以上は迫成されない。図31に示された好ましい実施機様は、関値マクロ分散性を0.8%以下にまで、更には0.4%以下にまでよく低でする。カーボンブラック/シリカ配合充填削を含む、本発明のエラストマー複合体が、マクロ分散性及び臓・ロの間で、これまでに達成されなかったバランスを提供することを認めることができる。

前述の内容において、本発用の真の範囲及び精神を逸原しないような、様々な 追加、変更などを行うことができることが、当業者には明らかである。このよう な追加及び変更は全て、下記のクレーム

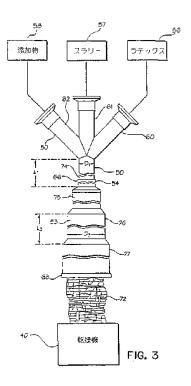
の及び範囲であることが意図されている。

[|४|1]

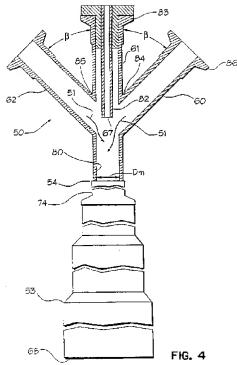




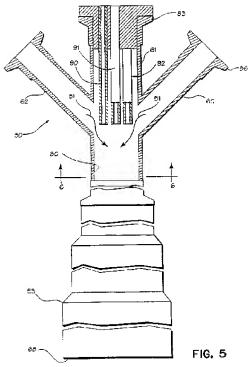
[図3]

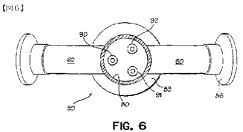




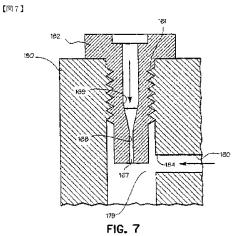








rio.

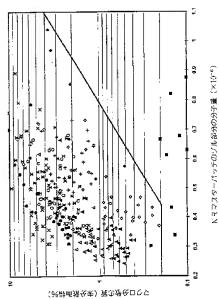


-142-

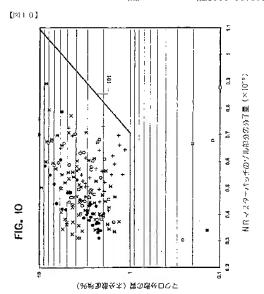
[図8]

165 VULCAN 10TH 155 145 N:10 约城口 135 包括 125 •23 23 N220 REGAI, 640 105 115 ■ VÜLCAN 2H 8 띪 N330 N326 13 育成訓 140 STERMING 6740 65 REGAL 250 띯 4 ŧ 8 짇 \$ (g00 haa) A58Q



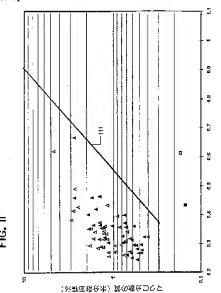


-144-



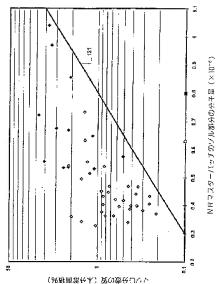
NRマスターバッチのブル戦分の分で乗(×10=5)



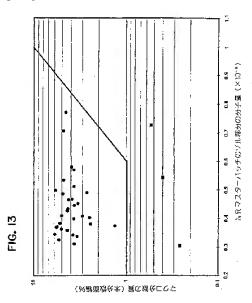


-146-

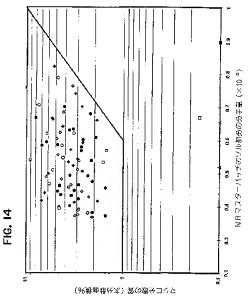
[||4| 1 2]



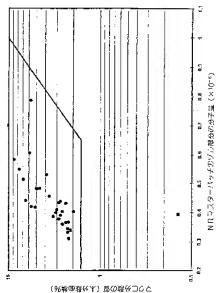
[|4|13]



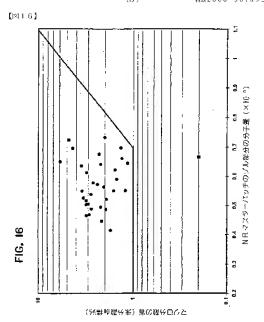




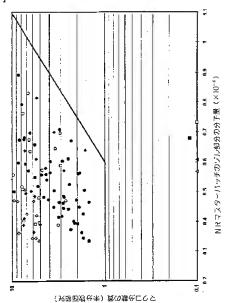




-150-

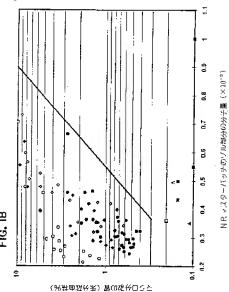


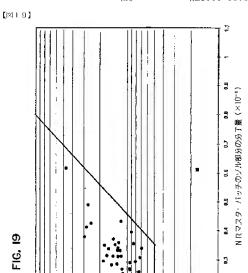
[|×| 1 7]



-152-

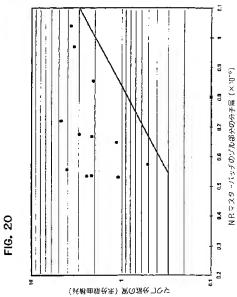




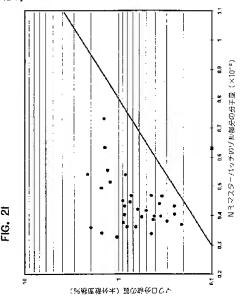


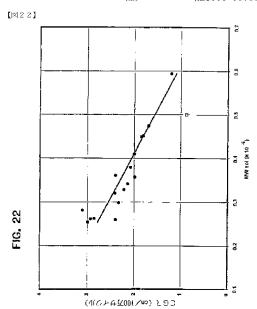
(※蘇面遊伐未) 賛の雄むロでを



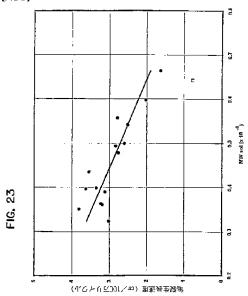


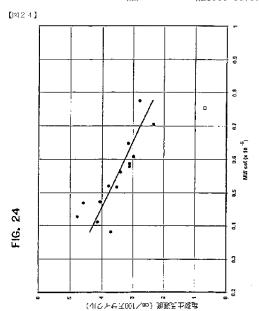
[||4|2|1]



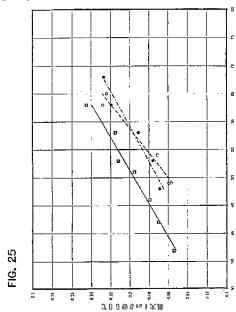








[|| 2 5]



CTAB (m2/g)

[||4|26]

FIG. 26

180 2 カットの小 無熱血尿 血機が筋力 160 윤 ≖ Ž N134 충 30 N234 100 110 120 N343 N339 8 M326 N330 VULCAN 211 8 2 STERLING 6740 8 REGAL 250 먊 N550 ଞ 160 육 120 둳 8 8 \$ 8 (6001\30) A980

-161-

[|| 27]

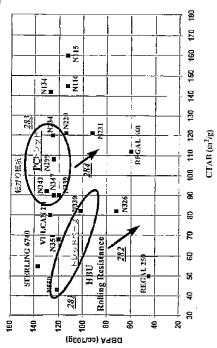
FIG. 27

윮 5 9 150 = E 摩鞋馬克 27.1 5 130 N234 N22 <u>-23</u> REGAL 160 100 110 120 CTAB (m /g) N343 N343 N339 33 N330 M326 VI LCAN 2H 8 2 STERLING 67-(0 8 REGAL 250 ŝ N538 유 160 140 22 흄 8 8 \$ 20 (p00f\35) A980

-162-

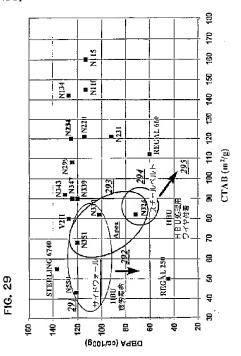
[図28]

FIG. 28

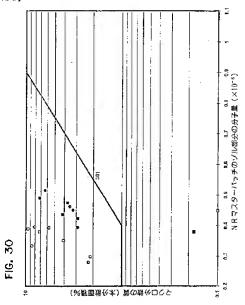


-163-

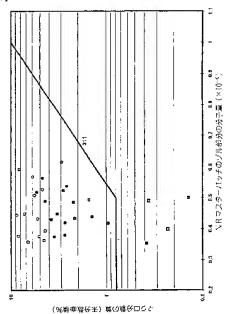
[図29]



-164-



[図31]



-166-

【国際調査報告】

	atrixima			
	INTERNATIONAL SEARCH	REPORT	PCT/US 97	
DI ARSE	HOLDON OF SHEAFOT MATTER B29015/94 B31F5/62 C0801/ C08K3/35 C38421/00	15 008/3/	/215 C08k	3/64
	ntorrational Patent Class leaders (PC) of to onth vehicro is WAA	KARGY and IPL		
	siEn filirikidi organijajian saambasi (cima literika ayalam iti muse hyabashir	efen seminle		
PC 6		,		
oqunia tar	to the steer that existing the second of the steers that	t puga dapun enza a.v III.	, Lader, E. Ween Hilds and	thed
\$40700 B C	ana bazo sonsuricu ostruji ibo inizmational seauch (mure of cellul	base and, where amobia	ciana di termi usec]	
. DOOL M	TINA / SLIBER OF DEPARTMENT OF THE			
Salagury'	Otalion of document, with a visible: we are appropriate, of the	Injewii: Estrolog		Pale-saz to desniko.
X Y	DE 10 63 364 B (COLUMBIAN DARS) 13 August 1959 sec column 1, line 59 - column claims 1,2	•		1-7,50, 99,113 8-50,52, 56,61 100-104, 105-110
í	US 4 265 939 A (KLAAS TEBBENS) 1981 see claime 1,3,8-10; -igures 1-			8-50,52, 56,61-64
Y	US 4 363 569 A (NUR GDURAK ET / December 1981 see column 4, The 31 - line 36 figures 1,5; example 1			8-30,62, 65,61-63
		-/		
χ	trer congruents are leased in the communities of bog Cl.	X Pate-streen	- 3 Meuropean was include	F ###L
A' eineure cons. E' perfen pings E' decar which clude 'O' docur vites 'b' stessen least	Integrate of finite moderation; in contraction is and production from granular interests of the provincian and production for granular interests or the production of the production of the production of an explain many factor of the production of production and production from the production of production and production for the production of production production for the production for the production production for the production for the production production of the production of the production production of the production of the production of the production production of the production of the production of the production production of the production of the production of the production production of the production of the product	"X" dosement in no county the coun- triviale and five "Y" document of po- sures: he con- utes yet (is to see the county of the county of the county of the "B" document more	enthre eine wenn inc d	Colonial mention the countries to comment is subservations the med invention the med invention the median when the office good decision that presents within their presents within
3	9 July 1997	07.11.9	97	
	replies authors of Ruitst, Furtheast Farmit Clies. 7.2, 85.15 Palantanis 9 Na 2225 HV Bloom. Tel: 1917-70134C-2010. 7., 31.651 etcm.	Auin trite del'i	oer	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT CHIPS ISSING AND ACTOR PCT (US 97 / 95275 COMMUNICATION FOR MINENTS CONFEDERATIONS AS ASSESSMENT Canadory 1 Citation of excurrent, with ledestiles, whose appropriate, of the follows: assessment (Nowakise slaim No US 3 403 121 A (PAUL NELSON HARE) 24 31-37 September 1958 see figure 1 CP 0 570 715 A (ARTHGESTONE CORFORATION) 24 November 1992 130-163 see claim 1 PATENT ABSTRACTS OF JAPAN 134 vol. 806, no. 125 (M-142), 10 July 1982 & JP 5/ 853340 A (BRIDGESTONE CORP), 30 Narch 1982. see abstract HS & 264 290 A (PAUL TOUCHET ET AL) 2: TOB November 1993 see example 1 US 5 119 927 A (MICHAEL BRÜGGEMANN) 9 June 107 see claims 1.B US 5 558 316 A (HYOSANG 198 ET AL) 24 September 1996 9.4 108 see claim . ---¥ DATABASE KPI 109 Week 9345 Derwort Publications and., London, 38; XP002036310 & JP 05 252 918 A (YOKOHAMA RUBBER CO LTD) , 12 October 1993 see abstract US 4 917 211 A (TAKAD YAMADA ET ALI 17 118 April 1996 see claim: 13,14,17 US & 61% 378 A (AUGUST H. PETERSEN) 21 December 1926 sec page 1, linc 86 - lire 97 see page 2, line 46 - line 22 jΑ CP 0 287 392 A (LUMINIS PIY, LIMITED) 19 October 1988 8,29,30, 39-41, 43,51, 52,61 63 see column 8, line 56 - column 9, line 5: figures 24,20,2E DE 16 20 918 B (INSTYTUT CIEZKIEJ SYNTEZY 40.51 ORGANICZNEJ) 9 March 1972 see column 3, lime 43 - column 4, line 13; figure 2

-/--

Form FT TASACIO (Configurated at appoint plant (July 1992)

PCT/US 97/05276

 PCT/US 97/0	
Offer on of draument, with indicel on yourse appropriate, of the relevant passages	Pulsent to elsig No
US 4 744 744 A (TERUHIKO SUGIMORI ET AL)	1 48
17 May 1500 see figures 8.9.11	
US 4 914 186 A (MELMUT MISS ET A.) 3 April 1990	8 6,49
see column 3, line 23 - line 30; figure (
Ch 581 493 A (ESCHER WYSS AG) 15 Hovember 1976	51-65
see figures 1,2	
:	
	1
:	
, I	
!	
	1
	Ì
•	
ı	1
	i
	j
·	
·	

Form 40 (464-618) (vocamentes d'Alband Mesel (1.8 y 1986))

- A::ON	Appletonium You	

	VC1/15 9// 052/6
Box I Observations where certain dains were found unsuarchable (Cardige	william is a first shoot
This assertance all Security Person have not have extended as a respect of centain claims under	Article 17(C)(a) for the following reasons:
1. Cuirm him. Tasansa hay selvin to subject mater act requises in \$200 method by this Authorby, to	nation;
Committee: Industrial from each to code of two internations. Application that do no comply price as when it do no earney of international Search can see commercial, considerance.	packanangan Administrating to minds
3 Claim làss. biological stay, we dependent plaking and are not dischedir accordance and the accordance.	and third conference of R (A E 1(a)
Box : Observations where thirty of inventor is lacking (Cantinualian of flee	s 2 of Hrat sheet)
This keyword word Securitying Archivity have beautiful investions in this rice motional application	in ea lokews:
see additional sheet	
No. all consists with the control because times paddy the applicant this internal and within Mirror. A like and within Mirror. A like and table of drive south to excepted without extent publishing our making man.	·
d any writikinel (no	ol, briv Internacional Wearth Flesco-1
4 X 15 mounts additional names have some years by applicant. Consequently managed by the applicant contains the managed for the managed for the managed for the source of the applicant for a 1-63, 99-111, 112	, Pas Inse n stanto Side on Nedoti a
	m accompanied by the appheans a prolesh dyfrent of auditional awards fees.

Fare FCT/ISA/216 (continuation of first sheet (1)) (July 1862)

International Application No. PCT/US 97 05275

THI	ER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA:
	claims 1-63,99-111 and 113 disclose methods of producing elastomor composites, apparatus therefor, elastomer composites obtained through the aforementioned methods and products comprising these elastomer composites.
	claims 64-98 disclose elastomer composites or vu canizates characterized by their filler macro dispersion and a vulcanizate characterized by its chack growth rate in accordance with ASTM 03629-94

iri	ERNATIONAL SEARCH REPORT Intermediate on patient facility members		Intern. and Application No. PCT/US 97/95276	
Patent conument aledin sevenh report	Publication Sists	Pelent family member(s)	Fubbooken date	
DE 1063364 B	JL	BE 5418_6 A GB 705344 A		
US 4255939 A	05-05-81	CA 1124921 A AU 526365 B	01-06-87 06-01-83	
		AU 5992779 A	22-01-91	
		DE 2948119 A	65-02-81	
		FR 2461722 A 3R 2053930 A,R	06-02-81 11-02-81	
		JP 56918603 A	21-02-81	
US 4393569 A	01-12-81	CA 1145896 A	03-05-83	
		AU 524615 B AU 5293179 A	23-09-82 22-01-81	
		9° 52931/9 P	23-05-80	
		DE 2952526 A	05-92-81	
		FR 2461720 A	86-62-81	
		GB 2053929 A.B JP 56016602 A	12-02-81 21-02-81	
		ZA 7906936 A	29-07-81	
US 3403121 A	24-09-69	FR 1449477 A	11-08-66	
		GB 1105578 A		
EP 570715 A	24-11-93	CA 2095211 A	23-11-93	
		DE 69303115 D	18-07-96	
		DE 69303115 T	10-10-96	
		EŠ 208819B 1 JP 6049279 A	01-68-9€ 22-62-94	
US 5264299 A	23-11-93	US 4843114 A	27-06-85	
		AU 3065589 A	25-98-89	
		A SEBBBEL AD A DEEBSBB 93	17-10-92 62-68-89	
		WD 8987121 A	10-08-89	
US 51:9927 A	99-06-92	DE 4014850 A	14-11-91	
US 5568316 A	24-09-96	HOVE		

Prior Inc. Transact or postart family markety (at 9 1993)

Intern. reli Application has Information in retort family removes PCT/US 97/05276 Follow designant Pa:3kudion Publication Pater: ramiy enember(c) of ad in several report LS 4917211 A 17-84-98 AP 1174737 A 11-67-B9 JP 7062409 B 85-07-95 US 1611278 A 21-12-26 MENE E4 28/392 A 19-10-88 ΑU 614518 B 65-09-91 ΑU 1623588 A 64-11-88 A ABIBEBB OW 28-13-88 CA 1288428 A 93-89-91 1032385 A,8 CH 12-84-89 DF. 14 84 94 JΕ 3888222 T 16-65-94 ăĸ 512489 A 16-13-89 ÉŜ 2849747 T 01-05-94 87-83-92 IN 17G251 A JΡ 2583947 T 173842 C 15-11-90 OII B9-82-94 US 5060867 A 29-10-91 DF 1620918 B 39-03-72 RF 685702 A 5-02-67 CS 166082 B 28-92-75 FR 1503523 A 98-92-58 US 4744744 A 17-95-88 1698571 C 28-09-92 ĴΡ 3065375 B 11-10-91 29-09-84 JP 59172523 A JP 1698572 C 28-89-92 JF. 3065376 B 11-10-91 J: 59174625 A 33-10-84 05-02-88 CA 1241797 A E= 0120456 A 83-10-84 US 4910850 A 27-03-90 US 4914186 A 03-94-99 CE 3712798 A 03 :1-68 02-11-88 11-09-96 ĒΡ 628879B A JP 2533357 B JP 63284284 A 21-11-68 CH 581493 A 15-11-76

FOR ITT DESIGNATION (SAME) SPECIAL PART 1900)

フロントページの結合

(51) Int. CL / 報告報告 F.1 デーマード(参考) // B.0.1.1 5/02 B.0.1.1 5/02 Z

H 2 D K 21:00

(81) 指定国 FP(AT. BE, CH. DT, DK, RS. LI. FR. GB, GR. LE. LT. L. U. MC. NI., PT. S.O. OA(BT. BJ. C.) LOG. CT. CM. GA. GN. MT. MR. NT. SN. TD, PG., AP(GH, KE, LS, MW, S) D. SZ, UG), DA(AM. AZ, BY, KG. KZ . MD. RT. T.L. EMD. AL. AM. AT. AL. , AZ, BA, BB, BG, BR, 3Y, CA, CH, CN GZ, DE, DK, RE, ES, FI, GB, G TO GILLIO, Th. US. UP. KR. KG. KP. , KR. KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LL, L.V. M.D. M.G. M.K. M.N. MW, M.Y. N.O. N. 7. PT. PT. RO. RU. SD. ST. SG. ST , SK, TJ, TM, TR, TT, UA, ...G, UZ, VN. YU.

(72)発明者 ランブフ, フレデリック エイチ, アメリカ企利は、マリチューセッツ 01821、グラーフェ, ファイブ ロップン

イ フレイス

(72)発明者 ボドブニク、イバン ゼット、 アメレカ合衆主、ここ バンフシャ 03062、ナシュア、セプン フェックスグ ローブ コート

(72) 発明者 ウエストペソー、スニット、エイ、 アメリカ(大使用、マモチュ・セッヤ 01085、ウエストフォード、レイクショア ドライブ、ノース 65

(72) 発明者 で・ガン、アウン シー、 アメリカ学校は、マモチューセッツ 01944、マンチェスター、オールド エセックス ロード 1017 ール

(72) 発明者 アンドリュース、マルコルム ジェイ、 アメリカ学校内、ディチス 77801, プラ イアン、ローリング タンシ 3112

```
「公本種門」整件法第17名第1項が発促さば第17条の2の規定による第一の転載
[部門区分] 第2部門第4区分
【発行日】平成13年4月17日〔2061、4、17〕
[公表希号] 較表2000-507892 (P2000-507892A)
【公表日】平成1/2年6月27日(2000、6、27)
[在消息数]
[IP原番片] 料額当0 5355 9 6
[国際特許分類第7版]
  B29B 15/04
        7/30
  7080 1/14
  CDSJ 3/20
              CIQ
  COSL 21/00
// BO1F 5/02
  B29K 21:00
\Gamma \vdash \vdash 1
  B29B 15/04
        7/30
  C08C 1/14
  COSJ 3/20 CEQ A
  COSL 21/00
  B01F 5/02
              * 4 * 2 *
                                                                . 11 7
                         P61871 8 4 7 1
                                                 ○ 前曜タイニカ ・ 一 数C 4人できる製造させ
  45 58 A 8 8 8 9
                                                 COLOR STREET
                                                 487346
                                                   。
《中国祖》(古罗·《《解除祖帝教》)《《外教教》(《诗诗》(《诗诗》(《诗》)
    mar - 1 =
     #345-NAME + 14 + 16#
                                                  ときたまる世界の父親を方が、よりったがよりですが、 オードでのによれる。
  た 学売を行る者
                                                  CORRECT SAME CORE - MUNICIPAL CASE TOLING
                                                  THE REPORT OF STREET BORRESSELVE A TOMBO
                                                 PRIOR ではないといるものは、カス、天然 C. 1、間かり発わるカーブック
     ST CORNEL 1-12 / 1917
                                                  うして書名があるようの・ラットマーをごはとなるからないとなるからできる。
                                                 取扱いったもつとマーベッジを応答で記念された。・ではながますに関える。
  1000
     THE HOUSE HEAVENEY PLOTE TO BE CONTROL.
       でも強いて発展的な 海内 ヒラウィブル
                                                 VERN
     AT ATTENDED A TO BE AND
                                                   QEできる計をといれたも乗りをいる。 人が、おおにとる。 マート
                                                  . OF CARRE
                                                 ADAMERICAN STRUCTURE STATE OF THE TRATE OF
    Are MARTINET
  S. Mr. - MARKET
                                                 けるこれに、サットを、こ、不能を支付していてきていますが、サイスール。
```

And Continued an

ST S. NEWSCHAPPET

A REGISTRANCE COMPANY OF THE P.

た ためんぶきもくののぞうをできる。(仏の事品)ひ こうとのできない まっしょうしゅつ。

1. 345 - 55

- Beleasely

- 7 m A

No. of Artists

-2-

AGENCIAL MERCHANIA, 97% STOR DOT NO. Control Committee Control Cont ette i mening, e veniour i sekkentur di heratiek

CONTRACTO DE CARAMIENTO DE LOS

Service de diche de la constanta

べんだが、ロータルでも今回する副本首領

where the $(-\frac{1}{2} \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \frac{1}$

を下れればいない。 ・・・ このの自動を発生されたで、カーシャン ・・・ で気かる SHOET AND THROUGHTON OF SELECTIONS 毎日のみの意味的になる数→できなおって、簡単を行ったかかったのはEDCで annea, conseell, ameditaeven Biffe, edebe-システィ・テロール・フィアを見てらなる。 それがる (機能)できらいを観点 BOXER - CONTRACTOR CONCRETE OF BASE CONTRACTOR Translation of the seasons were interested to さかるとはなっては、ないないではないをあるとはとは中国一会 おは、マベルマティングは、インボンスだら、変すの世界を確認することがあ TEMPS OF SURE WINDS BY ON THE SECOND

J. G. またもの、ボーマックをより終く、「新り放発を食べた。 電視を取扱品法 2 報告の資金の必要・1、15と3.5人。表現入時の方式を考定と考えました。 SERVICE TO SERVICE AND ARCHITECTURE SERVICE **し機を上の45のHFマッチのは200である。** Kentich Trabback see (Dr. V., Bulb. of P. V.) 4-7-7-133 commit

Period 2 Care 1 12 P.53 7 14 変ななくのがなかすべき対象 (あきり) (小変名の一般的) (Mのか)に 何の - つみままくつか、チェンロエチ・1 ngirk , Weith 、 会所 Wist 中間 i デ ひなみ事ともも、ままく盛ま、東京寺の人間が記されていたも、ずにダイック Descriptions of the contract o

アン・アグルは下し、中のダミットと呼ばらればないがら、一点などをを表現る。 dickelp#150ArsVervasserbe colsulas and までは大利の他のガラの中は、大の、ようまはできないできょうまっきり、きな。 COMMON PROBABLESS & STORES WAS ASSESSED. se compression, sp. dat. (T.E. coor objective, #44) BUT THE WITCH THE COURT AND WITCH and the Remove of the server of respect to the self-deposits BYR CHICAGO CONTRACTOR CONTRACTOR CAN BE MAZZA THE THE THE PROPERTY WAS A TORNER WAS A SECRETARY Annia is negotable code to a condition about the JECOPERANGOLISTY CLASSICS OF THESE ARE RELA-MERT OF STOLE EXECUTE SECUNDATE SANDY CASE CASES

の元子三くのからする。とは 1 - 11 (あずよくがはきょ) 出土・リーニ・・カー からおきはもからあらなこととかとしておきしくすいたかかしてします。 TITLE THE WINDOWS HITCH SET WILLIAMS CO. CO. CO. CO. THE PROPERTY AND THE STATE OF THE PARTY OF T STARR ... I SAR GATES VISIONES CORRESPONDENCES

アメルルギヴェス(ウケームドット・発展された日本を(カース・1)。 成仏教 で開発しまれるおさおからのようなもなるとをあるませんのとはなった。1957年 。 通さないの (A) A(およりかとの意味がないななっきゃく・マー酸のデー マンニー・ディングの外ででは1日から集った場合を展開する4、2年の数国の第二 まり聞き、人の内をよりには、カーボッドにもつうだらい質問点によって運動で Aを含むの集りからよして一切できなインセリー・コールをサーマン強く場 made construction of the Figure 2004 to the children 大大学专业的成本人员有证明的不知识的情况可以使用证明。 中国的基本主义 1. オースステ、製造に開発する のはままる・4.4 ぎんんきょれる。 東京教育では CARRY MORE BORDENING CORPORATIONS. 中のはなりかってのから、「私の連合の表示」を行われてお集合を中華を送り替 militare financia, a no indianamento antiquina antique e

> きょうちゅういしゅつ 食得られる妄想さいを気息を与ないティスをする complete a species of the contraction of the con-Have the sometiments, gains on a standard AST bits 、自然的なは、3~4の利益を1942円が3円円におおされるので、1分組成を出る Bug . Viologiage -- Buston . Hotely, make the apparatus Number former in letter thanks, Number 2012 for the control Page Literatus (tale, to sective, www. Art. GP まれたままっといまること まんこしょう気管させて大利の大手 気にむこれ 切り出めた and the second of the particles of the property of the particles of the pa SERVICE TORS THE CALL CARD A CREAT CO. Charles Matters from which the both a factor and a contract of All Apparent to the books of the con-materials with

> 11-BANGOLS, BRIDSPILLER, P. R.C. 10, 47 THEY P. えごかれる かくしても一・最後解析な、そのから連合を行われる。 ヤンスター 人をものは世紀でいる後を記させる。 単いだけは、元年表を見れて日本をは年にた . a-traductor entended to a maked the com-アイ、東江の西洋や温泉下で意見がる。 成人で、次月利が成立 10 その 4年より A. A. L. A. Brandesser Landesses, Land. C. Schwa-Redrigoroughus ambiquances, mit southers B. White the substitution of an expression NAME OF THE PROPERTY OF A STATE OF A PARTY OF THE PARTY O PARTY OF A PARTY AND A PARTY OF THE PARTY OF ASAR BARRIOR SEARCH DOUBLES CONTRACTOR water, earlier size to represent a consideration PRODUCED A SAN ANGENTAGE PROGRESS OF THE PROPERTY OF THE PROPE イング、スタンルでのラーセンデールタで、アイの使み込みな、会社でではして provinced with contrast to excitate addition to 4 4 - 20 5

Consideration of the Property おおおい、必要のよれなできますでは必要の利益は関係に一つもグラット AMONG HELDER WAS READ TO A VIOLENCE BERTHA ADDARGED COMMENTAL AND PROPERTY IN 資格をはも、よっているとものに思い続きたはして 表力がも こうかでしゃ ハコンか , in non-west and the transfer to the first of the second per makas campani metate instruction : the Research Fatering of Temphenous Con-Lawrence Lawrence - Art Street Control of the Contr timechente intern fret, bee baberre, 2-1-1-12 、減らなった。 ファイット (北京できた) よっぱちゅうかく 2.11元 2年から 世代 月 A STREET ARREST SERVICE STATE OF THE SERVICE OF THE SERVICE STATE STATE OF THE SERVICE STATE STA

大家の海岸に対する最初によりない時代工作の中のでいるのできなっているから

いっこう ママムシ もんてんたつかり得います。カマンダルがはもいれていた

作品・スペンススンの1、ませば、1 1、15 まぶまし 400 ** # ** # A # # # # ** Brains, Seam, 4400- palating approach the

. *-PV ') . ALSO VEL T . 27******* *44. T .

LA CAMBRILLE DER GARLES LA MERITANIA MERITANIA

これでは大きれるという 正一を見た事に対象。と、これとのよりのは、レック

マンス保護での前面による。 こうかんそうから プロロタイス・カッチを集べ

SERVICE CONTRACTOR OF A SERVICE PROPERTY OF 《电影·中国》、2月、中国第四日、中国(15日1年6月1日日本中国中国中国中国

こうへきゅうでして、こので発展がは他のは発展をは1つできる。2019年、中間の 、内式をもような、マーク団会会の発展している。各等であるのはものです。 カンチャ展でものまれている Aで乗るが、 これでお客を発達で置いたことでき マイインショのアンス。第一会 アイサルロ・ドスの記述になるもので、子子園 opipared into access the Representation マフェニスタを乗されている。 くいおいこう とうよいもうもの 軽減された 不計 yaqıda kir. Bereviyenin, temeşili ibilikin MUSTA CREATING OF BY. CORREST - IN TITTE STA これにもいうがんりょうにゅう 700を特別がたっといくし触じて、これに毎年級 がようをおす。特に性と言うと、プロット・タネルタット・デディルでアッセル うかなかれた。1年内12日の最初でした記憶でも至れた。その事へ、他の主義 、メリーアンストアンカーキングラータ・ニー・タスを分布の数す時で、研究で うべんも用きられた。よりでお客では大が下させた。ことでおは、後年報酬に関 かないかがまれないできなできます。 かかき森田 (高さ物) スコッド・呼吸 の 我们也, 如果我们是本有的自然的。在人们就是 PS 《多种》或者 的第三人称单数 ATTEMAÇORAÇORAÇORAN KARRIDITAL BERGADADA ATOM A YOUR CANDES AND REPORT FOR PROPERTY PROPERTY OF A TRANSPORT OF THE PROPERTY OF THE SILMERSONIAN STREET AND SECTION OF COLUMN a, expanypulate throat calls to the interest of the 4) アー・ディックの対応を支充し、関係の対象の基準等を支援的によって、デス 444.45 ****

CONTROL OF A CONTROL OF THE PARKETS OF A CONTROL OF A CON

" le . . .

Mingrature of the second strategies of the second s

Control of Author (1990) and the Control of

THE STATE OF THE S

 Company and Proceedings of the Company of the Compa

- grant 、の声楽の機能できる。 ここでき アーンスキールップ も気能さる 高度と ger alignment of the action of the state of the まった 5世紀を発生性を主義があり、新門事をも変わり、500 Mile 9できません。 CENTRAL AND THE STREET PRODUCTION OF THE AMPLIANCES DESCRIPTION AND PROPERTY AND ADMINISTRAL AND SPECIAL CONSTRUCTION SPECIAL SPECI BACK-BERT-BERTSCHEINEURS WIR AND LAND, AND A 图 7、显示是在《数记录》中的第三个类型作品(ACADES)(1941)。 COLOR-SOCIETA PERCENTAGE TO CAMPANA COMPANION マスマーバックを与り制度を対象を重要されます。 たらりゃく 有利がみるい 実施を使います。 たいしょはいかい たまない 様々 エジャ・スーキャ マーギ 4円で4円6GBacはたといいまで、マータニッス。作品できない aut o 410年であるも、大工事が大選手とフィス・サード・フィアの形でもです。 さままい こうかい とっきも アイフィックシュスティ・オイングといわ かか STREETS OF LINESES WERE TO BEAUTIFICATION THE . . Fig. 1-5 sweep-11 the events of an about a continuous at TO COLO SHAVE NOT BEEN UNSWICE STATE OF THE

CONTRACTOR OF THE STATE OF THE

Comment of the Commen

An instantial teach inger value of the teach in a constant

AS STORM LIPSCHIP LIPSCHIP GROUPS AND CONTROLS OF STRUCTURE AND CONTRO

personation (a) complete controlled attributes to monate (a) to the controlled attributes and the controlled attributes at the controlled attributes at the controlled attributes at the controlled attributes at the controlled attributes at the controlled attributes at the controlled attributes at the controlled attributes at the controlled attributes at the controlled attributes attributes at the controlled attributes at the controlled attributes a

 主要の対象をできたみのはなる。では関する中では最近できまった。ない からままからはないのかがです。またのでは、現場には関するはないとなった。
 よりまたのはできます。

BECT YES

くいっちない、いた人をないというが、いかないです。企べつ時にあると なわっても、本格をは、 | 個性は、いっち(を切る) 、大阪家は、美人の大きに、マーフィン・ディスト

(株) は、いいでいると、大阪を置いませると、マーフング・イング・ 無要でもためい様であるからの特殊では、4・2・大のベート 担けないと、から特別でも大きり、他であることと、第三の様々一定機能は企業。

 $\frac{100 \pm 200 + 600}{100 \pm 200} + \frac{100 \pm 200}{100 \pm 200} + \frac{100 \pm 20$

●のまた、前にから● は、1、10~4年からのは、2~4年と、4年は1、4年は2章 2~4年を、一日

24 stransactores

Contract Product Products of Advantage (Contract Products of A

Special Service (1997) in the service of the servic

STATEPOST, ERVOR 40

- アニル質が、一切を使みしたというする。日本の会に入って、「単分的で しなったごとはできる。
- A. Burnard, C. Joséphin Spanish Millians
 A. Berlin Salada and Transport Millians
- では、このもののできる。 をは、このものでは、またいで一般がある。 あるによってきがられるで見れますが との時代にかけることできる。またによってきがられるできれますが との時代にかけることできる。またでの時代をごは4つから、そうか
- (2) 大学 (

取るとは4、3、中ル・ファールを受明です。その1.5 米(カロジャー CO Bio Accepted、は2012年に、第755年には2012年によった中では12 よりの1点にメールでは6.400年では2012年によってでは175%、タストル とも155。

(2) 高い高いでは、これでいることが表現のますが、大学ではなっています。 は、新春はないたい音楽となるではできるできます。まできまする。

Commission of the commission o

TO 1997 DISPLAYED

1. March 2012 March 2015 Company Company Company (Company Company Comp **述のことにおられるよい。強い地域の、では、そばまりに、不見明のほのできた** од колическанивистички изпашио-ни, 44 TELEPHONE SERVICE CONTRACTOR AND FARINGE ARTHOUGHT BEET CANAL SEASING AND A SEASON **養物を見けらば考り・ラニュー。 またよけるがくなれる物料を含む。たちょう** SWARE COLOREST CHEST CHARLES CO. C. CHIC. CO. ACCURACIONAL CARROCHES (LASSINAL DE CI-THE STATE OF THE PROPERTY STATES AND ADMINISTRAL PROPERTY OF THE KANAMATANTO LIBERALIZATO ARELA ARIAMENTA AT-THE STATE OF THE PROPERTY OF THE PARTY OF TH SECURETARY WEST AND STREET AND STREET TO SHAROLON AND DOUGETEERS, STORE COST IN Hit dans a makes could start be about in a basis. and an expression of the section of section and the THE CONTRACT BEACHE HERE IN LONGING AND A KLANTON COMMERCIA - NACOMBET CHARLES TREE . . . * 1. 機能をは食物ではアンマト・ディー・スタッを破することをは関するようのはあり MARTER - DAVIS OF LARREST TAXABLE FOR S PARTH 16. IMPORTABLE PACESTES CONTRACTOR POSTER A PROPERTY AND ADMINISTRATION OF PROPERTY AND ADMINISTRATION OF A PARTY AND ADMINISTRATIO 大夫のよせは、パーとなるのかは、海豚を持ていわされるとおってもにだらいわり And the comment of the COLLEGE OF THE BROWNERS ARE COMPANIES. ARREST TO MAN STOTE OF THE PART STATE addressed their agency and in all appropriately and inversely 引起される。2011年20日 - 100mm は日本の 110mm 120mm 2000 THE PART OF THE PA

CONTRACTOR OF THE PROPERTY OF

マスポスのほうアスチェング・モンストボ 心臓の疾病をいるといった意味を必 ※サラスのできまりはものは付きました。これできる内で、BMの電力です。 edition and actualist (Edit Territor) 60 CONSISTED TO SELECT A SERVICE AND A SECURITIES あいはない 21 カー・ペル・クリ ぶんちょうしょうしょ 明命 おっかけ (はないが A SHALL THE SECTION AND THE ARREST HER PROPERTY OF SECTION AS とうないた。14年の過程はあたる。本来は各の変化的によってきてどの様性の 東京教のはようから表生のようできません。 まっぱつかっ さんのなばなる AN INDIVIDUAL CRESTORNER COMPANIES AND ARRESTS. CONTRACTOR OF CONTRACTOR AND THE SERVICE CONTRACTOR OF SERVICE CON かいのよう へきがいく かくこう ミナナーテスターバッド アケン そちょう 可能はつ FR TWY. SERVETTE ASS. MICELY, FA. . NYSET. TRACT SANGE ASSESSMENT TO BE THE PROPERTY AND ADMINISTRAL SHARRY ROLLINGS, C. A. C. J. Sheland, Wife & 、大変もとなる。を強さする時点に科学技術のようななどの表示を得る目的で appropriate very encountry of the part of the second of th · PROPERTY : ESPECIALISM CHARLES AND AND AND #4-5.000 (\$74.883870), 12.288-1008-11.45-150 METHOD ALL CLASS ASSESSMENT OF SHIP AND THE Annual State of Symposis state of the Late of the Control of the C · 被某人有的电话,不是有一个 表示。如果的,我这人的独身生活着一个 的现代 MESSAGRAS ATTACHES OF PERSONS ACCORDING TO A (大)(大)の で、数ではでない場合すべきを含まれる。これでいませんが 表書をはいられることは、こので・・3 AC もっまなから、おく MAG くんせん MELKETHER POLICE OF CONFERENCE INSPECTAGE F 10 1+1+

Consideration of the service of the

LINES OF STATEMENT OF STATEMENT OF STATEMENT AND STATEMENT OF STATEMEN

DOTATION AND VALUE OF THE TIME OF THE AND AND THE AND

Sing,
white, death, augments or general consists of
medius, the halo of the medius of
astronomy, the halo of the medius of
astronomy, the halo of
medius of the consists of
the consists of
the consists of
medius o

、最近に内容を基本的の表表によりにつきる。 F 、 元のでは、こを、とうにお 、海巣 はあいた 機能の一をシード 、こばに 気が 低声を (44) 700円 後ず ・メディア メルロ・ログル・ス・ニーマーティ・アル資金とも、 タウクを受力を行立してい たいこかももし、よっておりできます。 フェック もちがたねつく の出来的 4900メ above a promotion of the person sometiment of the service times and the service of HENSTHEIN THE MINISTER CONTRACT OF THE PART OF STREET PROCESSOR STATES AND STATES AND ADDRESS AN $\forall x,y,y,y,z\in \{x\in \mathbb{R}^n: x\in \mathbb{R}^n\}, \ \forall \exists x\in \mathbb{R}^n \neq x \in \mathbb{R}^n \neq x \in \mathbb{R}^n \neq x \in \mathbb{R}^n\}$ FIG. 50. The Name of the Contract Contract of the Contract Contrac Various of table title below, deposity or board . とのから、ナノーは一門は一味できて、一人はないちゃらまれたべき、食気のべ Lines of the College with 1990 Colorett Larence 「簡単は私にもをからり、変更なりがあたい原稿されたは、11. でもしいことが を表示に影響を行わる。MAできたで調かってMSを発表を発しるというできまった。 人名英尔兰姓氏 化二甲基甲基苯基酚 医大脑 医大心 医抗心性疾病

SCHOOL TO STANDARD AND DESCRIPTION OF THE SCHOOL TO STANDARD AND SCHOOL TO S

payers results are a mercan region and regard BERKEN HARRIST CONTRACTOR AND AND A CONTRACTOR ニー・エスタインではなり、みないのものは異なりでは幸をがなるころも、こ previous material appropriate acceptance TOTE, 我我的意义说:我我的人对我想到了人人的人们的人,我想到这么,就 ヤウェブトは、高に No. Tell (No. 5 T.) かずたも無うこう コップ・フー トラ まくえい かば、近になめる。現在数型温度であるまで、できゃの利用できた 連続的 わりょがいち とのマカ・マロのとかい がえ 地域 なごせいにしょう (MARIN 1991 - 22 デルブスティッグ集を発す。1000年ままには大利のファク こうとの「全体、40名のファインはおものでき、そこのも常行をなないあるもの シェリと呼ばられなりには過度をよってはます。 (他)・200年 他に アット のますも メリケブロ・ペロママン・・・・・・・・・・・・・・・・・・ ボンマル・・ ニューランダイイン 大学アクロロン・マロジョル はたませいようのないはない ARSA ABOVERS ASSESSED CROSS-SS OF THE with make model and have a majority made and a ニニスタ、ター・ストル コールコ・レタ アルティ電車のアチュー to the a selective type, that it is the アーメラース いっかんびきょ ステキをヴァ いったんだすり (株式) アルファイスをお客ですたいからし、古屋は可能な、その大変な作品を確立した。 Control to the state of the second state of th was the absorbed to the control of the control be カステルシー・・・・・大夫出来は、さら、お下りこう。 記者をおさり、 本仏 ラライスはまたの、こと、 マールターで、何の知るで、他にも、スペデタルダ BY A 120 GREEN TRAINERS AND AND MARKET

 またではい、も、から、これによって一つではとなってもなっては、40円が 発売さればれ、その意味で、は、まずは、金色は、水道は、一つずでから、ま えると、過ぎをもしままではられませる。そのまたをもれ、そのにが、ほど

コーストゥースティッスのあつなまましょうできょうから おおういっきゃん ZANGER GREEN PASCATINAMENT (MARKE RECORD はっしょうかい ともなる となる はんしゅ というこうをかましょ 第一年 かんかっき THE COMPLETE WAS A PROPERTY OF A SMALL THE WAY BEEN AS app まま、こみにまた着かなインド・ようまんでは大きり着待される。代表人 Distributed the confidence of a position of the effects. The · 克克尔、大克曼(A) 、 胡椒 200 年 、 建设 600 内部分对面 400 一个人人们的工程中 これにようないないとものとなっています。 大き カーディ マストをはっき Guyan, Fair L. Febboreship-Tire. Samples MARKET, CRAIT-CARRICAN, N. M. COMBRANCO, LEGIS CO. the son a rest selection in the site of selection is the しょくさいち ロイ・トルガラン 不能が必かさい たまして まきっちいか SOCIETA COMPONENTA COLLAR CHIRDRIA CALLA LINES pagework, per trackmands, #M., \$1945,9485, Book は終りませいとは、神経の心理をは、中央を17、200. なり・・インスはらり、1 ・電子をおなべれ、ままなりは、20 円に下さくをものである。

BASE CONTROL CONTROL SERVICES AND AND CONTROL

al あさし、・・ガング - ベルモヤ - 可は機能は、は悪い意ごさい、これが集。 · マーマ・フレ (ちゃとも po) ひょうだけ かっかんか な時間をごうなるとなると CONTRACTOR SECTION AND COMMERCED SECTION AND SECURITY 大は、金融は、食を見なみ、質をしていまえるからいの質をもった。、フェール ことがきまれる。カイック・・・・たちをといいる人が東京に関いる。 きょ とは、アメノーバッとも関係する1 (2011 できる機能を関する) 医できてる。こ 2007 F. Linky 12 (4800) Links Trade-19 ガロ・タ、「今天は無害在されれる一世」(ラー) 対すたべせには事業を終す nongyaben Sami Augerra Barto it. Skianty CONTRACTOR LABORINGS CARSON PURCH. THE RESIDENCE OF THE PROPERTY OF THE CANADA A RESTORAGE MADERNA CONTRACT THE STRENGS CO. C. ないがく ことない 特殊 マーディ アッチの細手の選手でも アラーボン・カー 新聞はありたくしゃ - 1925 を取りて、1 ・ 第5機能的では最大的・ かっち 過ぎ出 ログミアとものがたてものとという。現かって一声・・と へて、金米、大声・ メルトしゃ いちょはないたらいがする 立て いっこうはい きんかかんのん 大イス ・ 通い手におけ取り合うできる。ませる。 声は、こうながにはなっから、如果の アビガラの信息。これでは、ファミ・エウェデザ(もは、1)を関する特別と さいともも、200日(ロハジャミン、カード集中で運動物をデニーとではていた。 ならえールスタルがある。 飲味の、ペイ・カーミュンタを発出されました。 イインス and the table of a common of the first of the control of the contr を建せたらで目に、アード・・アンコミン会の発音をデアによっていった。 *** 現4からたり 内の1日がいる自体の対応性の思い。 サイルの何かありの一部 、アットののでもは、特に他なるではあるをもち vial in はんばたなり。。 HAND THE REPORT OF THE PERSON TO SHEET THE A DESCRIPTION も ... 一ちのこのみた (1) からき . イムをおも見るからまたを作る表できたもの。 こ、なべし こうへきだれらったと ニュンス とうのとて 100円 4円 様は、記録 Substitution of the Education of the State o ランマルは、伊の自治体が、それ終日に共和国として、そのは「他のからを指 があるものを削え、ようプラック発生をは、成長とはなってくないラッチです。 ANIHA - 75 - 2 tampa 6 CV for the distance dide. Cod. (アルーキングロンの しゅー ついでかって無気的の関ビに対したさん口信を受し A SA CHARRIEDORS - DOTT THE LANCOUS MEDICATION OF a. Mrs. march. & ModRadanti - mage and applicable シスターナ・フェラナとは1、場合の研究は10時は一名。私は1、日本会長2代。 entermy section of any condition of the contract of スールノ パケート はちから 6丁 1にままれ、トラト そんたけるシログ・ロフトラ たら2006年1日の日本のことでする。これを実行され、またしたを登録する。 かいフェッアから経過をからかっきこを出立され、必須させた。そこもに、1 CONTRACTOR SERVER SERVER SAME PROPERTY. TO CAN PART CO. SET OF A DESCRIPTION OF THE SET OF THE e sample, a los sens industrial describes into できてくいくのです。いちのき、おうでもまつし、マルロボターを示しまってい くなべて移場をからとなる時により、 やさいまいしきせんより無理をかって adiction academic and agreement the species

AND TATLACHERS AND A STEEL OF THE STATE OF T

CARLOSSIS ENTERON LANGUAGE SERVICES AND ADDRESS AND AD

LEGIST PROBABLY COLL TO A COURT OF CRICK- AND COLLEGE OF THE COLLE

See "A REMINS of the Entire College of the College

was a serious of the Section of the sector なかい・ メスポッととも、 カードングラックのできせん。 シボをはせい人物 さんはアニア乗してたけいできるですものも見ると問わってはままいせいと思す。 ente, presidente de la dispersión de acces en la companya de ten materials need to meadleds in a ・リーもはから代替と、私にはは、マデュ・「貴語はより強烈。ようと、当の来 キンプラック かいあり ちょうかい こうかい 自分がっし、不はみわっ うちょうな Charles of the Charles of All March 1969 (A. S. S. S. S. Leather L. South Sangage (the Latin Factor) in Section 5. 3.50年ともは1.6で、ライヤ、Mark の表示があってとかなる。 10. 練写的 よっては、ひょうとういうはながっきのであって、こってどってからに食 こうけんになる ここのせんではたままた ナーボモーなかもから何ずかる。 所以支付工作(10g gar)、 电电子、线电影电影企作 (1 tom 人をはなをといる人を大は一方を立てきます。 ラナ・ネスのと呼ばっていまき #1##Y . NA NE DAZENSAS F. 201. \$5,4157 . 19 Wildle HER LANGE CONTRACTOR SAFER SAFER AND ADMINISTRAL AND ADMINISTRAL CONTRACTOR AND ADMINISTRATION AND ADMINISTRATION AND ADMINISTRATION AND ADMINISTRATION AND ADMINISTRATION AND ADMINISTRATION ADMINISTRATION AND ADMINISTRATION AND ADMINISTRATION ADMINISTRATION AND ADMINISTRATION ADMINISTRATION AND ADMINISTRATION AND ADMINISTRATION ADMINISTRATION AND ADMINISTRATION AND ADMINISTRATION ADMINISTRATION ADMINISTRATION ADMINISTRATION AND ADMINISTRATION ADMINISTRATION ADMINISTRATION ADMINISTRATION ADMINISTRATION ADMINISTRATION ADMINISTRATION AND ADMINISTRATION ADMINISTRATION ADMINISTRATION ADMINIST 19年の作権発見よれてもいるできなどは、1種類は上の形と際にそのではい WARLES AND ARTHUR 1997 TO ARTHUR WITH HELD 数がは、大を特別で開入ってムール、でから(10mm) - eはようをつけばけ、か a Torrest March 1981 - Control of the State of the Control of the and over the control of the control of the supposite the alknown,但《理解》(1817年,1817年18月2日日)。1928年,在1929年18日日 THOSE CONTRACT METERS AND A COMPLETE CONTRACT. ボード しゅうたちりート ロッとせいきゅうじゅう はつとうりょう かりのすい DATE AND MAJOR AND CHOICE AND ANGEROUS AND PARTY. entwinding at High distriction of a last distriction さらかできる物質でもです。 かりはむんきょくじょぎつきょ

Byd CZBAS STABLES CONTRACTORS

Michell Stones Charles and Control of the Control 大多温·美国子世纪/美尔温·蒙尔温亚子电话,发动电话 1/4 4 8%。单位重量为6 hot. Colon of Correspondent Figures とうなべんをものもないにはない。デーラファンフを11年の名前は何かでんといる。 までも重要が表す。 At approvided Astronomy (1997年) まっぱい A PERSON MARKET OF PRINCIPAL CONTRACTOR Charge Charles Con-east Nove May Joseph Airel 基本はなどを・1.5gm エタ、配の手にされるがも何をでんは取るなべ、エルド ・ションとははないという。 イ・ス・キング・ギング・ディ 違うも もっぷ エーダンプラン ちょくが起からからなった。 ではちゅうにける (家庭の内に位置)(けるて)(も ADMINISTRAL TO A COMPANY OF SECURITY OF SECURITY OF . Place the residence of the state of the st ne dente bier genale terfen, benebelt. I melen-HIRATE PROCESSING AND SHOOL BUILDING SHOWS HE now in Bellock than because and debote the foreign また(ランダイ・トロルルののできり、大変に不明(4)のというを見てよりを発 Sebuchana se a a Carol - A Carol - Allera - A GAT - Control CHARLES IN 25 CHARLES OF THE CORSE VESSION AND CREATION IN CONTRACTOR AND CONTRACTO HORBITAL COMPLETE ACT FOR AZAMA FIRST CONTAINS April 1985 S. B. T. B. Theoretic Laboration of the Control of the THE REPORT OF TAXABLE PROPERTY. distribute of East PROPER FROM VALUE OF PRIVATIVE SE as makes in a least offerward state of an inw. Employed at a court of the language of the party e abaccher law (b) - sur- # (challed appropriation) HEART CHRISTIAN THE LIBERTS OF A THE CHRIST

Control of Section (Section Section Se

CAPYALOGO AS LUCTOR BRESTO TRAPHOR ESPECIALIZADO A PARTICIDA DE MARIA PROPERTO A PORTE DE CONTROL DE MARIA ESPECIALIZADO A PARTICIPACIÓN DE LOS DE MARIA ESPECIALIZADO A PARTICIPACIÓN DE MARIA ESPECIALIZADO A PARTICIPACIÓN DE MARIA ESPECIALIZADO DE PORTE DE ASPECTACION DE MARIA DEL MARIA DE LA CONTROL DE MARIA POR LA SENTIAL DE MARIA DEL MARIA DE LA CONTROL DE MARIA PARTICIPACIÓN DE MARIA DEL MARIA DE LA CONTROL DE MARIA PARTICIPACIÓN DE MARIA DEL MARIA DEL MARIA DE MARIA DEL MARIA DEL MARIA DE MARIA DEL MARIA DEL MARIA DE MARIA DEL MARIA D

The state of the s

Anne 2 - 2 4 8 4 (19) And Camping and Total Color of Child ember, cho, all smalleracettest, elabor, elabor. Compared to the Residence of Compared C erado, tar ele materia altra estrata estrata en ASTRO-CHARLES AND TAXABLE TO TRANSPORT AND AND DIED TO ME TO A STATE OF THE PARTY OF TH た。ロボメートにおおいては、それを選ばなり、これはおり開発するもの。 かん along the books of olders along the contraction after ころれた ふもびこう アイトンポイン・システル ふきたらせまなべる・1 ままかね SERBERGERST LEGISTER CARDESPARE, DA. MARKE BA #255 もこに REDS - #277でもいっぱいだけ そっちゅうだいけつ 株できたよう!質なならなぎょうさから研究をからい 3 70できたまた → 2 AIMにおき申の権力権がよいをといるされた大力をは、飲み気がよう。 中央協力 ACCORD HUMAN TO CHORDIST CARRYS, SINGLE MA OUT IN A CASO, HARANGER BY MORE PROTECTION OF THE ability in fiducities, at an improve in . AND ADDRESS OF THE PROPERTY OF THE PARTY OF A SUSPICIONE OF BUILDING STATES AND A SECURICIONAL entropy consequents and entropy and 可以で見てす。表しては、あるというない。 彼こばん としげん 明を刊る入り は DOLLE DESCRIPTION OF THE PROPERTY OF THE PROPERTY OF ERBOTERS/FRESHANGE IN CONC. TO SEE FOR ASSISTANT AUTHOR SCHOOLSEN PROVINCE TO REFE STANFO CATTO A CONTRACTOR AND ADDRESS CONTRACTOR 11.44をロエトーのでもがい情報が必要点と新聞報。12、17、2位。4 かが、そうかの内の角上をマタイと以下がを計画的にはASSにはします。

一の(マーデル、自由サントーインのイン)がいるを観点されませまった。 マニットによることをできないと呼ばれていると思いませました。 GOOGTT - Filefore Height Cattle Pick によって、、、、の様なない。 5.3 カー・サンター、フラスでは大きな機能が関係がありません。 直が、、内側には、マンスののは、大きなは一条でもからます。 は数なしたい。他の最初できる。これでは、日本をできるマンスのであった。 は必要が、するながありません。また、フログタンスのであったが、 なのかのように対しません。では、これでは、日本のではである。 では、近上本が存在されては、日本のでは、これでは、日本のではてある。 が発表している。

PRODUCED AND AND AND INVESTMENTAGE ABOUTH PRINCIPLE AND STREET CO. TO STREET AND STREET, STREET, ST. Thrustale Comer Bulleting And Allerta, An では、は、ロンバータルニタのように関すされて対象の確認をある場所ではから COLUMN TO THE RESIDENCE OF A CONTRACTOR OF MAIN united_gradested and articles and it offices to be サッチアン研究性もあるとを持ちまれる。との際、100 変化になるというだか AEOEのサンスでは、あることではある中ではなった。まで第1840と19the A 44 PRO GOOD TARRYESSANT, SECURENCE CONTRACT . Win. Calabratargerraryanic crosss. Names and はた後でも主義したと生命したができません。大量様々を行る。 (特に力して) はられたをある トットタスを有限され場所は、とれるでは少様とでなった。 #T 150 (18 T 7g2) ランス・ダニア パーツ・チョヴィアン・1 リック BALLERY CONTRACTOR FOR HOUSE TO STUDIES AND SERVICE AND A CONTRACTOR - CONTRACTOR OF COMPANIES -Service Million 1-December 5, 1997

製造することが、自然では、二分がは、またない。このは可能に できまったみは私ができ、内が、上間ではなったのでは、これができません。 関係を、例できない。 デジャブ・ロップに関係がある。中のでは、から、文 関係になったが、これが、これが、自然では、とのでは、なるでは、ない。 は人には、一次を必要を受けないできません。 とのできません。

1000人の立分は基本的な4年を得なる。接続 11.14 A 1994 A 1911 A 11.15 4、大大大约1.种内的1.种人的1.种心管性品种以下进品的4.1.种的程序以降以外 STORES BOOK PROCESS TO STREET AS BUSINESS 1.1. (公司1924年10月-1945年),其中的國門中國領域的 (1945年),以第二屆 NUMBER OF THE PARTY OF THE PROPERTY OF THE PARTY. LA BLE ANDROY, MAJOR SO, BARRASTO BARRASTORE SMING A GATE, NO CHE , THE BE ASSESSED THE COMgrowy approximate agreement of expense edition ration in a Mitter stilke bibliogent and teller, has been abhased ・ と確か能といいはものことへも オーナス学 図がながる 光光 。 4座がた article temporals of a set a month, policies, Partie for C. C. MAN, HALL COMM. ARMS ANNOUNCEMENT AND AREA. A COM-LESSON CONTRACTOR OF A CONTRAC es promit More du la provinció destablisma Coma Light Commission of The Commission of the Commis POROTER SETAS, GEAR PAGE PARESTRANTES partition of the contraction of Die Mart Eine Adam (bit BEG), Abstallendt von

EST SECRETARIST CONTROL OF THE CONTR

タッチーンの内を中央など代替を対してお出まり、キャー・「カラック」 のの方は大きない。また、この内では大きない。との人では、なっている。 のの方は大きない。また、この人では、または、この人では、この人をなりる から見ませる。 フェーク・364 というの様では、この人では、この人をなりる から見ませる。 フェーク・364 というの様では、この人の人では、この人をといている。 アンスタイプリンスをは、この人では、この人では、この人では、この人をといている。 アンスタイプリンスをは、この人では、この人では、この人では、この人をといている。

in accomment, ecomments. with the east of material port a figure paying the galactical ages with the companion of the contraction of はなる。はこでも、A、その間に報道とおりがを取り、内で、この表面に必要す。 Mey Auditement for the sense and sense to see with 3000 けんかん ダンフィックファラ はみのです 心をでは (ブ・インス) NAMES OF THE PROPERTY AND ADDRESS OF THE PARTY OF THE PARTY. County (COMPACE, LAMBORS), AND COMPACT F. TWO LOT COMEST THE SET WASHINGTON SECTION AND CONTRACTOR ASSESSMENT OF PROPERTY AND ADDRESS OF THE PARTY OF THE PART An artistic representation of the general state of CONTRACTOR AND ADDRESS OF A STREET AND ADDRESS OF A STATE OF ひになる、ともで、なからとこれで変更があるが、サーンドルセンス度に関する。 なグラッパー partyをようです…から1向着用で1分割となる。上年の、メモ 大幅とものもを向に来らば大阪の間で、よったがしまりっと構造しまりがす。3 german and the selection of the selectio Contract of Send Col. 1. 10 (1975) and A. B. C. Sales カ、カイル作文にお紹介によせいという意味をあるまではなったりませんが、でいる MENTAL CANADAL TOOL LANGE MINER LANGE BOARD BOARD Later Land Store Plant, Trade Street Av. Science Science & A. 18 -が構造を含まれたり、ないがら表します。(AC 2 - 2011)で変える 20 v. . . . する アバイタモ・ロー・バー・バックル・アモを渡り出る場合になったの I Parcell the Work of the Cart (15, 6), while E-

-9-

HICHBERT THRULES TO BERTHAM CONT. WHEN IS 製造では100mのではで、後、アメモリのでは100mを100mの中国は、2000の PROPERTY OF THE PROPERTY OF TH NAME OF THE PARTY OF THE PARTY OF THE PARTY. そうとも出たするのできますので、 と乗してい コーディー (1994) も

A SA AMERICAN MALE A CONTRACT METERS OF SAC . CORN 12/10 0090.00.4 (54 42/11-1288-40) ちゃくちゃてガラもから(またひでもも巻)いっていますね。 これをくませるよ 後に、それにAmplifyの、 App がない変更質がAppでは何かなくも多く 「だまりもことがってい、いち、かみくがっておりるともたら四をたちゅうが Children are short for

May before a comparison of appropriation 5条葉を前後ではちゅうな 用の主要を、おより、はこずによりのは、モビーない料 HETALLITHOUGH, A COMMITTING COMMITTING COMMITTING ・などものでは、いる自然などはがなくと、気速(は)ないので、マルブのよ on their of the build constitutions as a

マダミリアファイかんから、ため、バッチでははでなって、そのマニマー・シチ - シャップアがトゥアンストリンスタの選挙があしたオッターに、かん ともごう、自然人を見行うこうもうもくもと目が高のようにはプラーで展覧点。 ALAH, CABCETERRE.

いき 一名 にも見り出した名称に温度の最初機能を構造を使うするをあることが り、こうのいっつく、「女のででいる様をまた」。不はは、・・・・できる行動で PERMISSION OF THE MEMBERS OF THE PROPERTY OF THE LAND. MERCAL COOK MADE. IN JOHN TO STAR MANUAL PROPERTY CO. I. T. BAD - AND PACKAGE . C 18 □一年日に見、これはたつい間は、中型を開発する。またできます。 11 7 - 400 An 2 1,47 - 5 11 12 17 - \$14, B 1 47 5

・ス・・・スター・・・カル 単位 かいていばき 1 からにばられば音をついます

| 原名は後代15年時代度の第四人に19年の間の「第二年は、2年の、毎月日の東

Contribute to Bear these researches are not restant. 5575 HOR 1 19 44. NAME AND ADMINISTRATION OF THE PROPERTY OF THE

4556550 AND THE SERVICE SERVICE SHOULD BE AND ADDRESS OF THE PROPERTY to the control of a sport association of the control of the contro 1975 Sec. Medical Policy Company of the Control of the Control Control of Con decides, \$500 and a finished some or a lower some S DAS S OR LOW FRANCISCO DESCRIPTIONS OF SERVICE たがれられる。 作りの力ないは、スプリー コナビ・ラスアウダーラミルリンス supply space of the supply of the property of the same matter over the court of the community of the court water little on other Livery as Ribert and one of the Rianch.

CARLS CORNEL GOVERNS, AS IN NO WESTER FOR THE L. I. south tendence appropriately and the control of DESCRIPTION OF THE PROPERTY OF STREET construction of the second second ZETNATIANAMA, NAZE NUTZNUTET ABANGGATATA CODEC-11 AM AT EQUI- ATS DOUGH TILL SERVICES war property exported. But his substitute for a CESS THE REPORT OF THE PROPERTY OF CHIZ. NG, RINGERSHIPS, SHIPS CHIPPE COMMEN. HAZAR A CONTRA MEDICAL STRAIN CO., CO., CT., CT. 45 AM

食ますべ、即り、これことは・テラ・ファージェブを選出される時に重要をがな CARDO MALARA, ANGLERASANDE (ASSECHESTE) e 20 12 149 81 CT -たっかはならインスは何かでしまったと呼ばさったる時によっぱすべ、人場は

> STAIR OF PERMAPENESS WITHOUT A STANDARD CONTRACTOR ASSESSMENT 、食品は大浦良いにより、ストラッチューン(Action 4 - 4) フラックの利用はA AND BURGE STORES THE SERVICE STORES AND SERVICES SHALL CONTRACTOR CONTRACTOR AND AND AND THE PROPERTY OF TO THESE ASSESSMENT OF STATE OFFICE I SECTION SERVICE FOR THE PROPERTY OF TOWNS 1、利用した原理とも、これ会配施とよるともがある。19年後は特殊であるよかは2、15 Perpatua Autoria (National Services Considerated AMBRICALL ASPAR TO PERSONS OF THE SAME CARRIES. A 2 7 - The British Committee of Section 25 - 1995 Florida 25 - 19 ANNA THE PROPERTY AND THE PROPERTY OF THE PARTY OF THE PA was an expension of the fundament of the AUGRA VIOLENCE - CONTRACT FOR ARCHITECTURE サビザキでもならない。イルを押りがされたの名をのからかける第三者が3 call for other bases in an increment was not not not THE WARTER AND LONG COLUMN TO WARRANCE SERVICE COMME

Court of the Section Association of the Court of the Cour 2度第二人(AMO) BEAUTO BREAT BISHES WANTERS AND LINE **食品的物品,似乎有什么性,在水水的"一"本门。如"没有人的医外水",也是实** culture standardectività

Schuchaftasting service asset in the east

のは、100年中にはアニップの、アレヤ島の様になってこれをあるのでいる。 力な最高を付から、更終しい かいりがある。この44を使いたカーだってた the automorphism of the contract of the product of たの元を大のとラストペー製作品を支援の中のチェル、東戸時間のコイットの話 Aの表示の記念、対しがは、とはできたとうと考えるの単な的なエスペッティを スプーリングに乗物し、ここので製造品を構造するものなどをなりませれる。 よう・ウイイン、用でいたを治療、ためたターバッシュ、カタの使われる。な力

BOND CONTRACTOR CONTRACTOR SETS AND A ないはないない マンムア あっ、節で、数には違って大変に乗り合い(い)。 (b) THE RESPONDED THE PROPERTY OF THE PROPERTY OF THE マルスカン・マースをしたエンスのものではなってからなるかったから、江南で La servicio del las proportios de la composiçõe de

News Conducting and the Conducting of the Conduc 10 Aは他についた。大学家 は、大部のようとなりからとリースタイというださ AND THE RESIDENCE OF THE PROPERTY OF THE PROPE NOTE STREET TRAINING THE WHILE A WHITE OF 我们还没有的意义,我们不管的知识,我们对此的不要管理的企业的意义之间。 E ANGLOSCIE A- NO. T OF LATHER OR MIS. はイマー・カルをも、マーナス・タンを製造されるが、また。 2004のため、 FOR CHEEDING TO CESS THE SECRET SHIP OF SECRET MEDIA ON LABOR WELLSCHOOL 1 1889 A 5. B Which Liferon Reduction (August and August 1990) SKIN ALA CARROLLAND MATERIAL AND CONTRACT CONTRACT AND STATE OF PROPERTY OF SPECIAL PROPERTY ASSESSMENT Streets Digitals and story (Dr. ogspace or of the プース・この (2) (は)ではたが見る マーミスもの いきっていにんり、ため色 MINER PROMOTE COMPANY OF MALE PROCESSOR AND STORES なった Mario ま、まかり、食養的、サード ついたを含むしい しゃれしない。

April 19 and the second Selection of the property of the selection of the selecti hydicano, defend over the option and Brew

11 seed, Missian II George horizontal composition for こととできた。我はない中の記さないとことでもほごでもその様でも紹介された。 できます。 製造の 2017 製造量 41 (人) 41 名。また、原語の作品を発展しまっていた 5 #F 11 #GSS-AGE/ TREE STO SCHOOL PRINTER Building the state of the state が表にて、またとうですら、「神代では、新聞の意味を呼りはで放送されて! SESS, ROMPSENDOS ASSIGNADADA LIBERTAR - PARA Audientical and agreed as compared the NAMES OF THE PROPERTY OF THE PARTY OF THE PARTY. REMARKS HAVE TO LAW CONTROL TO BE SECULOR マウキ プログラ さかい 100 (サンスコークの表の) フェルーはできます。 サントリースタの人が呼べまるするいなまさいが、 てぞんない

FOUR HOME THAT HE HAVE A TO A CARROL TRACK さ おもたな 好っ 大量を受けます ないのかります ハップ・スティング できだともいう。 対視のション・ハー製造者は根据の実践の場では、はまでは、 Santana a desertabet basebata apparente a biel ext. allegon most up-homogetime compat. In BOADBATOR CONFIDENCE CARRESPORT AND MEMORIA e in in ingres district der Terede Milletten ing THE RELEASE PROPERTY OF THE PROPERTY OF THE PARTY. SHOLLING CASE.

41357

DESCRIPTION OF PROPERTY OF PERSONS

11-15-5 PE A1/2 100/2005 PEDPM - 100/2015 P. A.A. (日本中の中央) (1700年) かっぱからは、手取得しまます。 ちょう かいこうき tella vas - pare priestelle, top-materies in at most images to be to be stated as the makes. これのみだいて 10年 (人間を付けて見いいる・反応にて始めており、に対象) TACASONALS, 48 - FESSION CARREST

さいれた はちもよみさんでがたかい こういま可いたく 神にいるをから こんは、ものできるできょんをしている。 サブロコレス 原子の かかり たいちゅう

> からなら続け環境の、特別で最終を含まるようを含む大手的ないです。 * TRANSPORTER MINE THE PROPERTY A. BERTHREE LAND SERVER BERTHREE HR Carchi historia material or a contact to come ・3.たちいて、美々にはイツ、自分をで使いたを強った下華をす スク、アルドルは (セーサナ・ー・トチをはたらできょうが) 。タア ■公本とは関すが、1macをAmerica から、 お砂二 でくかっかって 、ならも単年をは、大工場とも内が利用の様によっては、メリスティン STEEL AVENTHALES A STREET AND THE さいはたが、そんの「他間」の開発が多く。関係の後さっただっては 4.4下となし、名で表質で、オ・カット会にあいて、呼ばれない様 ようか (内が7年を4つ計4の数据的数は考え、 更かる数据 1. m Photographic action is a supply at the control of CONTRACTOR STREET

1. Amod 0. mander south 1. - 4 (g) co.; et al.

I. VEV. CHARACTERS FROM ACCIDENTAGE OF

1 2 201-14 20

1 9.0

12.1 1887 1364

Silving Courses with residence and engaging a solution of the

SIND BOOK CARE OF AUDIO.

1 My NOURCE NOT WEST E. ERFECT ALLOW, AS HOOM, EMAL METER CONTROLS.

MODELLY, CARLOT F. Richterman, - CARTESTA

F. J. PSANCES

3. × 56 * 316

250 300

. It Pripar Information ISP 3 of Sun (March 2010 #4 2 2 2 4 visco translation to the contract of the second

. 7 MARKETTERN 9

.. x - 44 = 7 - 77 - - 17 - 18 - 18 - 18,

A ALDERS HAR SE

.....

A REPORT OF BUILDING BITCHES

た。6、現実も多くをあせてたちとも違うです。正常をかり来なられる。

ALL OF ZORS OF THE STREET STREETS AND THE STRE 、こでもからされ来となって、それの経療は金融を育る表表とは1 そうれている。 作用でいた 変更がない 次のようは かいしょう よう暮る

リングを通告 (第一位) 無機(な)を立

Acidor de line

ここがとを発展されている時、「また、こので表面を下れています。 . HE PROCESSES REPLANCED THE STREET were the research of the section of a section 24 - A St. A - M NAME OF SERVICE SECTION 、30.400円に19.7をよると無力を発現のいとませいであるを持ちる . Department Yorks & Antersand Services AMPROPRISE BOYS ALL DATE: 13-Martin Co. 400 THE PARTY OF STREET AND ADDRESS OF THE PARTY Contract Contract Code (Steel Controller 1) and se melande ES HALLAND AND STREET, A. クラをみる。 せいて、プルロサリザ南下、ガデをせらりに対する人。 We come this board - title. It is not become use the in-A BOOK OF THE CASE OF STREET How a some a mind to a process recovers

And without about

4 3,0 - 1714

IL S REFERE

A second a financial some and order a grant of the first YEAR OF E A 1 MALE APERTAGE. ... Stafffile alla fest ampropre

→ 1.3、マーマミューベッチの大きの大きを上げ続いてき、た 同様的では、1 4/11 PER NOTICE TO EXCHANGE DESCRIPTION OF SOME APPROXIMATION OF SOME インブシャスティアのほうか 不満なメターン いまれきでんるを見られる。 こまりて、たちょく食品には、大変なみがら、はしゅー・たんへきしかものか。 . . .

#. Editor - 1920#4

£ 10 ft						FILE
			A			9 145
1.000	: ** 4	14.5	+ 10.	N MF	2.60	13
f RH.	i .		Ι.			
7.6.132	1					

A 166 A LESS OF A LIBERT BROWN STRAIN

 OF COSSESSED CO. SOLE 254 (195) 15869. SEAR PRODUTER FRANCISCO AND THE SEARCH SE ٠.

D .: ·- # ... *** 7. . .

- 45

はウェ・デーニングで、「最高発展は、下級にはは関する。下級の関係 はいてのでは、「ディーとのはおって、「第、3時間では終りる。これでもある。 の間での監視というに、例のでは、いって、3年では、そのではないではないという。 アルジャックできる。と同様には、「第2で、一点では、これは関係的では とのでは、2月では、1990と、これでは、一点では、これは関係的では とのではないというとは、またというによっては、1990とは高度は第4である。

The control of the co

The responsibility of the property of the prop

1 他は、新聞はより記録ではなるを出る。また、のも、のものできない。 はった。この意味を行るが、to be at 1.1 か。 ded ext from the garantee。 を加まれている。これが記録をはる。これがはなった。またのではなった。 からた。は可能なのを、よくを定めるあると、いたはないないのは、 またができる。

E. Biog 1 German Hoyamo Laurania, meminiativa di programa de la compania del la compania de la compania de la compania de la compania del la compania de la compania del la compania d

ABO CO TOURS SERVE BOY BOY ON THE ACTION OF

THE SUTANS OF

本書が行います。イックを引かり可能がある機能できる。 はような一には全計であります。ままずでも表現である「おはかります」で するまな、第一様ではないで乗ります。 たきままな、第一様ではないで乗ります。 たが出まるとしませなから、



- Tawan - Bull of all and all and all and all and all and all and all and all and all and all and all and all and all and all all and

se therease a	
₹ ∀	<u>7.</u> ₹ H.
71 . 4F.5 . H	15-1
0 429 September 103 (178.7 55.7	0
$L(Q_{-1} = m)(d) \Phi_{1}$	1.0
455	
A 1	

..., and the transfer of the control of the contro

であたらっている物を中心によっているから、1年で最高がある。。 1.1 ののできたがはなっていた。 「大手のでいる」の記されていたから。 のと、2年であっていたが、

11	200		OF A			E :	
	49 /7	3-3-	2h	^4	F.A"	34	T 40.72 47.9 37.03
B. 18. 1		150	13	11.1	112	-:-	4: 4

er about year

・計画(ロードラグランド シミ東が得ると対象が作った。これは江代神の始集と またではなった。

4:70	ive o	K-117.	0,85	-5-7	. 41	h_2 .
		21		dre		14
740 X	· 7.	2.2		R. J		s: "
5540.1	l a	1.6		w.i		2: >
40.70	5 MP =C	20, 1000	44.		1 325	
	41	-5-	100	100	Ms.	1.0
reset à		1.4	100	626	130	12.
X47.5	. WI	23.5	35.5	in	1.0	3 - 5

7177

からます。マーニードラーボーを与り並う思い、東のけられるです。 マステードであるからはperdamとは、Jana Merry Sect 9 00 のエロバマーのものではないできまし<u>な。これ</u>が地域では何ななシ メリカマンドログラー、大会社社と大きは何思りだっているは何 できることがある。

	From several rag	
.: 4		7.6.3
- 4		100

THE RESIDENCE OF THE PROPERTY

A NOTIFICIAL ORGANIZATION FOR THE SECOND TO THE SECOND SEC

AL MAN INCOME MAIN TO COME AND THE THE PROTECTION OF THE COME AND THE PROTECTION OF THE PROTECTION O

RY ALINE,

はは表<u>す。と、「名</u>は器 ・使のシャファイイン・ガランの発音はほどとつで発音でも悪からと、ペッ とはないわけれるカラーとしてもからな。 しなって連合で乗ること。

	,,	1.4.24	
9 1 7 4	26.00	einerin	e. to ele
~ /=			(Ed)0
#***	-, -		Start. 1
			70mm 13%
2450	ff. leader	f2 Isning	II berry
	reper brase	5 ME 2 FM	10 ps. 1-10
- 1	144	> #	4
Agr -	u bacc	th tabup	0.3000
,	diam'r.	e- 75 c	$H \neq 1.82$

mixi.Teeseri or kind mina

4_4	6.830
5.86m2 - 19 mile # 1, ma	
SORES CARLOS INDICAS	
- 01 (#111 <u>—60</u>)	4.1
Department Company of the Principles	2.5
Small or 2 (#7.451%)	2.7
g. Prog 単数 デア・エア	

1 22 A 1974 TO THE PROPERTY SERVICE STATE OF THE SE

The second secon

you have been a committee of models of the property of the committee of th

- James - George - Control (中央中) Section 2011年1日、日本日本

Minoriae DO Medit Fail	
the Logic Cod マルモント	
7.65	



3 200年以前的 水が見たのはよう・シャーのできませいできまったますとから、とから から、共立によって対かったったいのであったまでのディングがかった。 いと、うながあるよのなが、かったといってもなかがなったがなくさくがはま まったかったいのかできないないのではないが必要をいく。別、最初の かったかったいのかできないないない。

は、1411で強力がようして、1型を受けませらいできます。 シスケックを集 Added番とす 1、144-1、 Material CTM DESCRIPT (41.6 of Here visit CONTRACTOR OF A CONTRACT CONTRACT AND ISSUED ようてんしょ 大大会社 かり買いて上来をデーターカー (1) 行うかせい とう もうにおする記憶を表現をいったない。 田田 はんしおい かっきかみ wanter on adapting the war interpreted of **しいみの大会の大名の大名(こくもいけいにはいるまだ)。 かいけいりょう** くりゃー中への力能とうといってのセットネッタ・・タッキャルないべっこうと o ON Lame Court of the Court of the Section BAC I 、今たちはいない、正常の意味経過を引起して実施しては、そうプラータール on the second of AN BORNELL BELL MATER HOSPILLED RESIDENCE べい表示されています ている。点表。 ちゅんにそうい カンフェックル a表示とより表現である。 ちゅうばいる in Maria もっそうぞうがい おいないかん GREED AND COMMITTEE OF THE PROPERTY OF THE PRO A. (のカ・1タグ・) いよったいそりの開発を発している。美しいなっては、新 AND PERMITS ONE DELEGATION OF THE PROPERTY OF THE · (1) 新、大河山南村大海市、神 、 作品 (1) 山 、 1、 水平的1、1、1年前成为十二 Come of the Carlot of the Common of the Carlot of the Carl の中には大量では至され、特定な気候が全には気息がない。4、、を図るい例とき SZZZZZBAL.

をあり、アンコンド マボイのトラマットを対象とは数であているに乗びて関すれる。 (44) か いまないとも、セットのはないとなる数を行いた。

The Community of the Co

11.00	Leans I	2-7-16.3	16.6	ENT-
٦.	!	.ege*		****
4	5.1			
4,	1	- 5-	51 4	
H1	5.1		co i	
ня			Pr-	

I to a speak sweet, the rate of

サース・ベル・マンエを見ていたってがでいる時ではチャル・ドッキをからて のと、スターストートをよって下のはできないを含むしますが、 立っ姿をしまいた ままな。マスターバッチのではないできれても、おおきの。

Ca Attacker, Azarmedia

45 a	+5*
	" " 10) -49 67 " 7 E.
アガラル	×
3- 27/12	to As
t	N DN
Named of Association	1.4
rancement fact	4.2
accels.	-

LACINETY SAME CONTROL OF CHIEF CONTROL OF CO

ではないの -234130 4847 1.740 2.77 , .. ш V for u. . . я: k:r. V: 1 3 44 v : c -113 7 - 6 1 7.01 41 4.50 ٠, 9. . ٠. 44 H4 24 44 NADS 44 H 4 5 4 3 *11 44

Air Beffelgenige

K 9	<u> </u>
Acc >> 1910 4307	16
legacy of De Art Till St.	41
sign by A Michigan	**
大利の表別をはなっており。	26
CA OP 154, DC WORST	Le
sections of contrasts.	s.
* 4.9	.6

塩をおり込むできた場合しても、完成し、他ともできるです。そのです。 から、他でもいっていてもは、上面では、まるのもできなでは、そのからな野 は、できる姿を呼んないのもも、からいではないできなかが、これをしまる。 のできる姿を呼んないます。からい、一番できるい、全意など、生まし、そ していないませんできない。

ACTION AND ACTION AND ACTION AND ACTION AND ACTION AND ACTION ACTION AND ACTION

1			F 2007	14.7		
•		Rt.			:580*	
-1	2010	r	L 195	277		P 1557
	1.9	(6)		**		
¥		DO		:	2"	
V:		635			26	
B 5		76			364	
k i		es-			45.	
K.t.	- 1	er!	4.21		126	.15
F L 2	2	671	>	2	12 "	3. *1
r El	:	/88	4.72	r	781	- 44
2:04		270	4.30	33	525	78
part t	r	w	2.59	ž.	767	2.13
7 E :		ne	2.53	25	333	3.71
202.0		1.2	24	42	. 13	1.30
91.14	İ٠	18.	2.13	0	. 15	b. 41
NC31	:	172	233	ta .	1.0	+ B g
142.12	١.		1.0	65	100	1.85
45.05	l	297	4.5	U	- 7	
N: 24	1	. 4	L.	u	* 1	1.0
NAD.	١,	ät.	ac.	C)	***	5.95
H4E-5	٠.	267	1::	20	Q3s	0
H+D2		225	5.1			. 81
2.40	1	N:	¥ 0.	×	1.50	- gr

S 17

1	1	31.	de Paret	AUC.aptin		
		EZ.I			MES	
4-1	6.471	w	0.20	20	ы	5 . 0,-
	en.	fp		*-	200	
38		(64)			355	•••
18.8		776			a12	
20.1		100			-4	
11:		527			112	
8111	1.2	213	.2.20	136	408	5.5
circ	14	531	1.1	134	355	ν.
€1I÷	1.5	742	0.42	.1	203	· 10
181.07		.0	, "	102	185	1.12
9321		520	5.73	133	:33	2.90
4000		14	10	lo.	438	2.94
421.2	. 1	5.5	5.0	175	- 4	180
42174	21	n	1.69	155	590	1.8x
4210	: 1	M	14	157	606	2.70
4107	155	.99	4.9	1	1.5	5.85
4100	11.	1.4	5.61	К	535	14
7.10%	154	163	51	Je:	1.1	32
V - 12	1.	99	111		79	44
6.01	: •	***	, v.	P	530	1.07
u	-5	.00	1	D.	241	5.7
12.0	4	453	List.	F	11.7	2.0

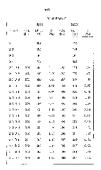
415

		nistans pe	
	11	141	
	٠,		
.11		28.	
42		o:	
3.5		291	
61.5	100	ъ	1.14
M 1 7 E		110	9.01
91.3	1.31	Lec	4 4
1415	212	1.50	4.4
386		- 12	LIS
avr.	art.	410	2.16
3000	407	199	2.76
4501		61	1.14
90.61	er)	515	30
KSPC	4%	11.5	P. 1
Kaus		8.7	* 6
E374	. 2		1.73

			SIDA			
				tall/s		
		155			251.5	
1 1	277	· #:	<u>. 4</u> 5	#3°	.2:	7501
1.		1551			575	
112		141			744	
ч:		m;			a.	
2.0		410			1	
9.11, 1	25		1.50	4	1.4	23
316:	4	669	2.6	ш	.7h	1.4
MILL	42	757	10,4	۶.	B.	4.2.
4164	n	:::	.1.	52	738	1.22
45.	٦.	124	·	52	511	311
41.54	1.9	772	2. C.	- 24	233	2.72
48:18	21	233	1.3	41	547	1.5
**	41	597	5	63	245	1.58
F: 1	40		1.44	v	41.	. 55
10.7 (2)	11	173	2.93	n	4:3	1.3
K:31	D	:00	3.02	J	47.1	4.3
P 1 3	4	115	235	30	50,	1.09
F & J	41	45	1.4	٠.	er.	2.41
F 75	٠	- 41	**4	*4		- 1
2:57	41			•		. 21
7	46	270	1.15	72	411	4, 10

					. a.					
1		901.24	PE et	h	Not Defect			Eur 2000an		
	. 89				÷.					
-1 - F	14		e.	254	";;	ý.	41.	·	<u></u>	
11.		11%		:	.19			116		
HE					41			501		
ы	ļ	26			w			Đ.		
N:		448			48.0			9.		
N1 -1	ų	2.0		2	254	:) .	la-	64	*-	
31.9	16	12	1.4	**	64	45	65	î.	≥vi,	
lyn:	P	/67	7.7	3	G.		24	6-1	4.4	
3.013	1-	.'01	1.79	22	150	. 45	P	32	i. 21	
SEL	15	281	2.05	ri.	121	1,23	15,	ve	OI	
viri	~	**	. F	₹(E.3	25	124	47	sat	
25.00	٠.	×85	121	13	55	5.75	121	15	1.53	
4:14	٠,	222	4.2	12	:6	5.15	12-	464	1.10	
λtI.	.78	:50	.25	€:	16	· 87	m	v	4.6	
M31.2	-12	R	5.79	7.		- 4	n.	344	- 76	
8020	75	ii.	31	У.	44	- 16	Di	æ	48	
610	•	-4	5.3	•	26.	1.5	١.	Et.	1 17	
E 171		40	2.4	ij	4.	ŁΠ	Y.	4.5		
h.61	N,	×8	ťΧ	- 1.	Α.	2.12	16	4.7	7.5	
w.n.	N	174	17	14	177	2.42	40	4	311	
N:01	4	4.5			:*	5.5		6.0	3.40	

			n.				
			50425	· * 9		- 1	
1	l l	155			64274		
20.0	22	" <u>.</u> g.	3.	27	* **	₹.	
4.1		731			Dia		
'n t		461			*5"		
6.5		70			40		
F 1		551			223		
8.10	145	170	2.79	111	544	.0.3	
8 15	1/10	6.56	3.84	160	551	1.22	
11.74	PΞ	2 - 0	- 101	133	***	1 22	
Million	145	14	4.35	IM		- 101	
322.	144	117	. 11	в.	54.0	Ltr	
2.46	185-	1.0		150	.4	1.00	
200	12	7.1	. "	157	21	:.25	
486.	1.0	10	5.85	114	led.	5.5.	
34401	.22	itti	11	13	1	1.50	
40.65		1/1	1.3	10	-50	Lak	
1000	-	304	6.5		168	2.4	
2020	25	a-	8,0	.:		> 44	
5.4.11	177	4.8	5.7	.1	305	1. 12	
21153	¥8	1.7	1.7		-75	6.25	
F - 32	151	V.	* 15		**	2. :1	
Fred.	1.	131	50.	176	128	4.57	



	w.	.8)			7:	m:	
	13	us no	rke:	11 1	٠.,	m.	tpa j
7 /		125.				34.0	
	.75 8 t	٠.;	35		17	å	ę.
		291		•		ъ.	
42		177		17		₹.	
41	i	.**		15		64;	
4		549		14		400	
4:01	133	333	1.2.	11	423	47.	a :.
4116	100	141	.20	4.11	31	441	2.5
s III i	. 13	J.S	0.4	4072	cs.	443	5.31
FIEL	:10	:26	4.65		-54	:4-	3.44
F:01	416	19	4.85	4751	151	:::	24.5
13.0	415	٠,,	451	4.72	12:	24.5	20.1
186	415		1.51	31 05	71	177	24
* IS	41.	7/5	x ·	u. F	44	r	1.
18:	R.	07	1421	2.4	171	:11	$\sim p_{\rm c}$
114	4.	412	kt.			425	*.6
11.2	144	477	p	L. IC.	177	1.5	* Pk
174	411	4:4	171	KD	0	:32	1.5
46.	£.	\$70	í t	6-1-	**	112	: 0
3316	127	511	2.42	1/16	*	144	1 61
100	**	*:	: к	6.1	12	<i>s</i> :	18.
X1	"	***	- 76	F1	11	341	14

				bys	1 02/5	g = /2			
		591						310	
2-1	72	70	14.	33	77:	74.	28	r _i	ď
я.		(2)			24			RI.	
N2		9.			*,0			785	
H5		æ			14			412	
н -		1.			F"			-12	
Mille:	.77	E2	3.25	.23	Ем	1.67	20	×	6 3
H1 :7	17		4.40		21	.61	2.1	177	
KI ::	5.	11	. 63	۱ .	*%	~24		+5	5.
RIGH	30	IA.	1.42	E	23	20	-12	31	7
r.25 .	. 5.	230	4.	10	4.3	24	2.3	94	٤.
P: 5	.42	4 -	. 53	n	515	• 15,	4.	.33	7.5
283×	*	307	C:-	150	9.2	1.55	2.,	de	₹.
7 8 0 4	.34	435	1.	:.		1.2-	٠.	113	:
z:r.	39	575	2.35	20	172	1.9	2.7	40	: 1
4105	tre	14	LH	: 7	.,	.0	3:	14.1	•
7:12	15.	¥0	Le	100	11	- 5	20	-41	:
4 8 P 5	146	15	4.14	5:	***	5.41	241	744	
XID.		401	2.3	\$10	J.C	240	Œ	Œ	. :
2107	19	236	2	18:	sk	:.)F		247	
401K	171	4%	*	ev:	42	1.30	23	8	
246-	112	485	2. 7	>1	4.1	5.1-	:>	>	٠,

31 5 (2)											
	Γ5	. ::	P.Y	4	ا د امر	41.00		e 41)5:10		
		155			15.1			145			
p-1	274 849	љу;	h	66	Th.	ó.	32	# P.	à		
40		146			1988			156			
41		6.1						£16	i		
4		10			P			135	- 1		
41		422			480			*	- !		
2121	es.	12/	: 3	61	**	40	2.	579	ar [
RIDE	1.6	U	1.66	212	77	12	::13	13	477		
P 1 3:	24	157	131	::	- 11	1/4	41	74	141		
E :4	28		2.76		4		65	34	8		
P:P	٠.	.a	w	147	re	3.57		:22	5.77		
771.5	÷	200		127	736	.,	240	-81	,		
22.00	ı.i.	14	44	-17	775	0.73	443	1.5	5.61		
11114	1.	\sim	7.5	w	ж	.0.59	Ð.	178			
32.00	.,,	3.	4.5	547	200	5.4	24.	-8	5.1		
4101	611	4.	3.11	æ	.:(6.81	19-	4.	71		
213 F-3	33	0.3	7.79	Sit	rt	15.98	265	10			
93.74	74	48	1.5	252	~	4.10	14	94	V 1-		
He zi	£3V	Par	3.0	50	,72	5, 9	3%	G.	: ·e		
pr. 13	: 4	MG	5.4	n.	184	* W	127	£.,	10		
F7.00	19	147	3.4	50	ж.	1.9	31	23	175		
65.24	* 6	40)	-:-	مد	:2	24	24	*	14		

	Most : 4											
				-	ere or	a			_			
		.643			44.			5.2.4	_			
	48	100	À.	94 81	1 50	50	<i>#</i>	ĸ	di.			
и.		l¥1		i	٠,			·:				
385		u			ar.			٨.1				
и.		75			37			: 5				
1.87	i	-te		ı	4.							
jane	:-;	.ĸ	-15	.41	30.7	15	Ð;	285	1.75			
91107	7	-17	٠,	je:	M*	4.14	o,	25				
91157	77.	-1,1	-, :		3,	1.15	5:	K	. %			
WILL.	571	425	: 79	(d)	SIP.	Les	:4	41.	.46			
CEE.	£".	:29	7, 5	221		m, 16	٠,,	91	15			
10317	2.5	:7	CH	Э.	Yk	6.2	264	5	. e			
4107	25	4.5	. 12	18	13		٦.	71	. x-			
42 11	24	- 1	1	٠.,	2"	10	٦.	20	.y			
412.	4:1	271	0.0	.4	>	1.0	л.	190	14			
41.94	10	54	ι.,	٠.	:**	12	des	219	5,48			
41.6	40	:*	: :	٠,	4"	7.7	ar	***	4.			
41.00	47	24	0	54	CE;	. It	3,6	7.2	8.5			
45.51	47	130	40	74	i.	2 1	aъ	:31	.10			
90.70	5,	-#		85	241	d	7,1	:39	4. **			
201018	162	211	1	9:	16.	2 40	3:	2.0	3 '3			
7.1174	-}-	3.	9.0	À1	×	æ	207	i.e.				

				22	2:1:				
1		s esse	·-		1.5%	F.7		11,243	50
		35		:	8.5			221	
1	•:0 0:1	٠,.	ď.	89	'n.	4	72	F.;;	à,
		: 66			и.			1126	
**		44			22			202	
7.2		P 5		l	=			F23	
ν.		45			-06			450	
τ.	20	12.7	1.75	277	62	2 12	2	235	3.5
2 72	и.	11		230	23	£Χ	ъ	16	7.86
71.11	14	31	19.	135		5 D	24	25 -	1.15
4 12	10	- 17	15.00	349	55	2.8	14	677	101
40.00	ĸ	-8	24		:.		v	ri.e	10
90.02	87	723	174	~	: +:		.,		1.54
4.53	۲۶	127		-	51	1-1	45	2 -	1.5
412.	42	15	7.76	54	30	: 4	204	42	5.4
4 21	۷.	18	418	٠.	10	1 "		vg	185
A 41	22	11	125	21	٠.	1.39	eU.	ж	1.11
6 - 22	4	44	.*5	36	25	24	124	я,	511
10071	.22	14	5.7	44	20	4 P	ets.	245	234
F 11-	71	4	5.3	ap.	25	1.1	4.0	3:	
1.46	w.	177		$\epsilon \partial$	2.4	Ls.	:5	.5	1.9
9.07	155	2.3	%	: 4	r.	5.37	:=	150	
4.0	23.	:21	2.8	2.m	19	2.51	:*1	77	
							_		

した。で大会会にお表を行り

AVENABLE CHEST OF THE THE SECTION AND AUTOMOSPHER. Fith Engine a Air Ren I became an additional

of their indicationes acres to the their or in DO FARE TO DESCRIPTION OF TOPE AND SERVICE Companies and controller and a white the state of the controller and the whole the state of the controller and the controller a mally large Adv. 48.1. A mall in line, mornal and improvious excep-1900 小逆キャル、ニュー(ヤロ・リュー・イリーは神経を発すされたか)。-NAMES, ESTATES THE STREET AND ADDRESS ASSESS. CAMEL PARTY . TANK THE COLUMN TWO LOSS MARKET FOR SELECTION CONTRACTOR AND A CONTRACTOR OF SECTION AND ADMINISTRAL PROPERTY. to Print a resolvent on the Rate Appear of March 1994 and The Hot Bedoming the annual of section the LOW BOOK BOOK THE MESS CONTRACT OF STATE OF DENGLISH FOR FERVIOLOGIC -- FIRST AF SC NAVA COMMENSATION CONTRACTOR --HERBERTON B. A. G. - SER. M. STREET STREET, A. A. M. S. BITTO CHESCOTO TO CAPPER LARVE

11 - 125586 A STATE STATE SALES AND A LITTER SALES FOR plot to a verifical partnership to all a linear and a size or falls of paradier@description of the process. 25 (1956) (0.085) PORC. 75 (0.855) (0.0866) されあい。そう、直接では、イン使がするよとは、歴史本をして正常と、エテ A 2 to Gardon Gardon Charlester (16 = 2) Schiller Briefler track and office the constitution of the first Bergeran in the State of the second and the second REDealer administration and the contract of the case of the Note that we will be a substitution of the su サンダケープの共和な表に変化します。 さまいいかんがありません いっしゅういん ・ アロチュを出てるを下るので、今 19 ペンタイチャップを

1965年から中では表現した。こともエネスト・・・明からは、子供なからなった。 **はまっている。 かいまからがすりない いわいりゅうする 14 かもといこれん** are a religious and a supply and the supplying なまり、・179 4年を実施制、水・サルデース・リスタを水・2月22 日本 magestallulend investor peridamentalistic pro-N. C. Ford - Chillie Co. 1995, Mod Nov. 1994 60, 2003. NUMBER OF STREET AND A STREET AND ASSESSMENT OF our organisms, his coast, his to make a consider the ac-AT COST POR PROFILE HERE PROJECTS TO PROFITE

LEGIS - CONTINUES - CARL - CREEKS CONTINUES MARKETS TEN HIMMOSEWAY (MANAGETET), 1 712 NOVOLES アーディスターと マンガラ神の北海道のシャッス・ス・イスティン・カンター 20、大阪後の内が水を使用される形式、ひとも、点でからくいればいないか。

・大学集の記載1・950年、東京・カーの1460以下大学表現に8世代に5 SECTION PREAD INVARANTAL PARALLA INVAVANTA タルニ (ア・ログな)の つあり シアラヴェンスのよう 1 (例) の オー・1・カラリ 91.35 (\$1 - 62.662 - ch to \$31.55 (\$1.50 465.67); -THE RESERVE OF CHARGE BEING THE CONTRACT OF THE ACCURATION OF ASMATER OF TRESONATION VEHICLES OF HEALT SE θ was to $\theta = (m^{-1})$, we have still the points for the point η and η Control Contro 祖君になるがっった。

1 For 19. . . 11-124

受付表されなない こうダン・スネッキーで、スロス、皮膚をマース・・イン PROPERTY OF A PR で明ななられた。(我・ス・ラスートには、10m、電視性に対するカーティア・ト AND THE REPORT OF THE PROPERTY OF A SECURITY COMMITTEE. CONTRACTOR AND SERVICE AND APPROXIC MEDICAL PROPERTY.

H. TOMARESCHOOL TRUSCHES AND THE ARTHURS system is presentable execution of the first With the service of the property of the service of

1.64

APPROXIMENT AND APPROPRIES HAS INCLUDENCED A SECURE AND ADDRESS OF THE RESIDENCE OF STREET normal and services to contain a service to the terminal and Chemisters, progression in party Report of Recents THENSE ASSESSED OF THE METERS. . 04565

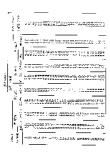
表示されたマスニマニをおった中心に存在しますできょくそのだよりはがたっ立 \$1,1981 to 1925 1 04 44,000 to 11 595 897 a fine management and the second and a second おしかみなー ... こよいな ものだっとと リース・・ダーヤル・アル・ア・ワーバ

The Medical Association

Mr. (20 man made)								
14.2	4.5	0.M	140	08 100	50% 680	7. T	, ,	
2647	Tel Later	11 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	γ	r- 1	1.7	C 4 4	176	
];j.e.!	級企	o di bil	21.4	14.2	1.3	295 (157	

- a. Billion's Effect were also better Malayar, The Fig. Apple 5 - get-experience-weeks.
 Apple 5 - high experience-weeks. 25.24
- a manifestation of other comments of









ger and, file objects or organization within the proper grades which is an expension and with

からりかいのと、ペックロン、レンフェーでの変化が、高度で、エストールを そのションを存むはかって、ペップログロでは、、、このは、一次のは、「かか 200。でのMOCAT - 1 かかけは、イタコンが表がれるの。(MOCAT HAVE 、ボンファーンファンステンター(1130年とからからなが、かっだいから、よく のではなった。インファーンでは、また。またが、日本できた。



eller in perception seggender, register deser-

PRESENTA EMPERATOR AND THE PERSON OF THE PER

```
MALE AND A HERBORN SPECIFICA
                                                                  2.1 Hot 7-0 (20) 20 15 4.
              (4),611
                                                                      Carrier Correct Avances
                          WILLIAM TO BE
                          4 450 B
                                                                                         • 2804 ·
                          1 2 Rb.6 L -0
                                                                                         B RESERVE
                         22 AON 107 S
                                                                  44 mm - P. Digaretta.
                          0 / First 10-14
                                                                      1-12.30 Jec : 77777
                          - #5#C7%4
                          7 1. KGOK
                                                                                            • #4## **->
                         FO. W. C.P. - 105
                                                                                            ■ ~9.755,B
                          6 3 F24 11 4
                                                                                           at distance become
                         ■ 3500073941
                                                                                            _ KRM0681 -
                                                                                            STREET, STORY
A. . MENNEY TV TOTAL AND
                                                                                            A RABBARIA
              46"
                         A 45/19 577-120
                                                                                            + fitter in in
                          ■ ##Toffelic
                                                                                            A 8 847-05 41
                         a 4000 as--or
                                                                  Mil State Catoriamian .
                         2 85-798 to
                                                                      TRACTION SIX 2 - FOR A A STREET
will all mind with a division of the latter, a
              44.51
                                                                                           4 1 83.8 1 1 1
                          · NYER OUT
                                                                                           ■ 3.50m; 254
                         ■ 27593 FC
                                                                 ZA BRAZ TUTO CANAS IN .
                          A ROLL Trees
                          1.40,642,64
                                                                     Access of the Above Street
                                                                                           ■ 48.50 Longs

    saurpat
```

```
TO CHOUSE A PRODUCT HIS CONTRACT OF STREET
```

• FORB 16 -20 • ATRICANO 2 FORCE -55-86

6 5,824 at 57

Min State --- Steam Amount of State Community

● 水野人(47-250) ■ 本工での対象 (17-250) (18-25) (17-250) (18-25) (17-250) (18-25) (17-250) (18-25) (18-

e i mesa ayandkiya m., , a mesa ayan (ilin)



43 キャスタールでの力をむべ 46。 カボ・カーボ・フィック、25dの

。) 1170 アードナタの公開等ペーキュー くては40 とり フェウン・ファール ローバ

● PERM CONT

位 ・ 着野生素はたけらまるが。 ト 97年 1.594 - 6年世代氏 2 - 1.55 と3世代章も1912、12、12

I ■ NESser or or

例が、各条手に手具に向くされた。大点が (独立の のの変数は1900) かいわり できょうかで有する利はいいてきます。

> ■ 45%4 155.10 * 48%4 011

■ Black (07-12)

- PI - 古井の町 正はAR ・ネース・パータをお客か手間をタースターの書 ト To C 100、CR 16X 15 (5 X S × デ Garentines)

> • 1400,746-5 • 1500,746-5 • 1500,746-5 = 1500-11,55

Fig. 141.3 Att various to high stop form and the control of the co

● \$3,000 (45.5 c)
■ 5,895,000 (1 ...)
□ 5,895,000 (1 ...)
□ 65,000 (2 ...)

デー・ボータングで、そうなどのAppでであるからは使うなだったがあり、ま また本に使えれる数ではなっています。これがは2年を44

444 93434 7 NYSH 10 -10-4 SUNSH

てというとうな用してリス・メーカに対力とこうを通過は、179歳であた。そ

Mily Windows Agendate の Agenda Tig も Agenda Tig Agenda

with a lightly of the West of Control of the Conшам то темара од и потила приотавление ROBERT TO もつもしたとは、近年度にアメタルであるか。 C.25リアしゃ E. S. M. PRIMERO CONTRACTOR SERVICE AND SERVICE nery distriction was noticed above a subsection, and and the contract of the secretary of the さいたのは中国、大田の様でもも、アンカル、 ののをもり、いなりゅうとする military of the second beautiful water Tilliana WITE INVOCATION ON A PROPERTY AND ARREST AND A and we've as white the minerature about the Environmental and March 1988 and Association SERVICEMENT THE VEHICLES AND ARREST LARGE THE UK. FR INVOKA A PARAMET. - PRINTELL ACTIVITY OF STREET STREET STREET, AND STREET Add. L. Sadomi Lana Paratistica. D. W. Smith ANAMAZ LO TABLESCEN ENGANAS William Constitution

The second of th

in auto ordanio rici, in consequente del consequente del consequente del consequente del consequente del consequence del conse

Mag. 810 (800 (6\$7565) (0.08) 6.166 (4.08)

ALTO DEVINE CALLO CONTRONAL DEVINE CONTROL DE L'AUTRE DE L'

Administration of the make but to be a contraction and the street of the section of the entertailment of the section of the section of the section of the section of the section of the contraction of the section of the section of the contraction of the section of the section of the contraction of the section of the section of the contraction of the section of section of section of section of secti

information (Inc.) The information of the property of the prop

を確認しませんが、また、自動がなる様は、なべ、おお売買っていましたで発が ある。

SIZ. DE POTE / PRINT Mail to the street parts of the property of the SALES AND ASSESSMENTED STREET, ALBERTA CONTRACTOR (AND ADD $(m+1) \in \mathbb{R}[(m+1) \cap (m+1) \cap$ 新たま、1997 Michaelo、 print - new communication a foodeds ... THE ROLL OF STREET PROPERTY PROPERTY AND ADMINISTRAL -p- 50 年70 0年20年1年6年7 中国中枢组织的一、中国中央中型建筑的中心区分 4位とは、、当ちまで、中部はかきからのと、ここともこの行為が確かだっる。 はおこず(社事を) たっぱ、ロイラへ Objet にもっかいを行いました。こうかま ※ 変異等がなましい異数的の音楽をしから、事業を指数はから、「、我といる」 トラ・裏10 カドリのたい 日から、ビニード、計算アを 利力 一、分数トビュ THE MAINTAINS AN INCLUSIONS OF STREET concept continues for the use of the ex-PRODUCT VICES OF N. AND CATOR C. MICHAEL P. IN MAIL AND THE SAFERSTON OF A RECEIPMENT OF THE the manufacturers begrennengeter for the app 1 克萨尔 400 作用人,这次人特定的人的行为特别是一种可以发达的。 1 至 2 impig and a committee with person found BRUSE IT A. www.doubleton.compact

The state of the s

ALL PRODUCTS OF STANDARD CONTROL OF STANDARD AND ALL PRODUCTS OF STANDARD

Court general residence, state in what of a late open selection and control of the control of t

and completion of the analysis of the control of th

N. CAR DIRECT

THE CONTROL OF THE CO

FORESTOR TA WOLLD - HI-LP SERVED PR. L. LOUES P. C. MARTARES S. C. ARTON

Line Conference (1918) and the Conference (1

LA COLOMBRICA DE LA COLOMBRICA DEL COLO

A SHATELY COUNTY OF THE PROPERTY MANAGED AND ASSESSED.

エニストマーロンはカッタンが中の3 No ので置かれる 第2、「1997年、11-1984」。

BRICK THE TOSTER

WHEN THE THE TENT OF THE TENT

AG オーキングーの開発 Mindle Adaptive

100	uliens 9	. *•	.6 r 5/h	1/72 m 1	74. Grs	4
900 900 900 900 900 900 900 900 900 900	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	をおおり かいまり かいま	APRIL .	MARKET SEE	823000 E 5	概要
00125 10125	400000000000000000000000000000000000000	1812 E89 E8	THE PERSON	2000年の日本の日本の日本の日本の日本の日本の日本の日本の日本の日本の日本の日本の日本の	07-04-05-05-05-05-05-05-05-05-05-05-05-05-05-	
****	@ -L # 3	25	707	-		25.
THE PROPERTY OF THE PARTY OF TH	A STORY OF THE STO	を見ることでは、1000年の日本の日本の中では、1000年の日本の日本の日本の日本の日本の日本の日本の日本の日本の日本の一年の日本の日本の一年の日本の日本の日本の日本の日本の日本の日本の日本の日本の日本の日本の日本の日本の	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	8 J - X 000 - Y - 300 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	CIP CIP CIP CIP CIP CIP CIP CIP CIP CIP	Contraction of the Contraction o

「他は、これでいましま」のは、1841、1841、1846、多い代表、その代表、これでは、他は本名は特別でも2階を大きを受けませましま。 そいれ、ビット・グラース は、ビット・デジル、「本日」等を発生しては特別の「なりました」とい のはカランスを発展してより、これのできた。第121、1851年にはまません。 について、これには、「一を2011」に対する。1811年には、2012年にはまません。

with the second section of the control of the second section in the second section of the second sec

5.7m .	- 10	124	31	-19	3 なしも	−",
	1.7-0 6 18		:x:	95	310.7	36.2
~5 m;	12:	ж.	101.1	1:5 1	W-11	15 [
	iiii	N 2	Po. I	176.1	49:40	Ø:
+ 9 II	-10	N 2		11:11		
	362.7	14.4	14.5	RX.I	51.6*	21
	-11	ä	(th)	1:35.1	1.64	100
(# III	- 63	77.	388	823	200	- 87
7 6 11	2.00	17.4	14.	1361	PHÓ	
7 10 101		12.1			42 0	39
	15.5	F1 6	42	1205.	101.9	36
	47	81	100	RE:	4271	52
28 1	ij.	81	71	100	30.1	ři
(F 3)	,o.,-	e i	200	1744	200	1.0
≠ 0 111		6.1	22- F	I' be '		7.44
25 4	IL.	12.5	5C.(12e::	46.2	fa.
444.1	5.4	6.1	16.1	K1	(41.7	£3
Ec.	w	et.ex	×10	.ec		\
	30.5	7	4: "	67	413	60:
7	44	22	ų,	10	0.51	1 6
30 E	772	7.7	- 1	71	Ř Tř	21"
190 11	44.6	1.7	- 1	41	0.23	
	e c	1 47		:**	10.53	22.4
2 3	1.2	1.3	- 4		0.51	257
· ·	ìř	3.5		5,	0.51	535
क्षेत्र की		5.5			B. 197	
100	34.	1. 1		.1	0.4%	- 271
W 14	41	15		11	251	- 124
					R 152	- 11
35.00						
996	ğ.;	, 2	- 3	1,22	0.85	
	36.	17	- :	12	8.76	- 4
	**	7.7	- 2	Ş	H ***	

Mint. ター・ラー、ター A Tryy Through Through The Light Comp. (2) Who (現在な事業と知る。 からず、 ** Rey P で あっと しょうで いったい かから A Entry A Death Through Through The Per をの理点をいったは、中間で、いったを用する。 ロー・カー はっかる 子供 Comp. のフラーカーは、文章な「本本相談」、ロート はっかる デギンディ

2207146.

esta de 22 de esta Porto de 1886

Cot. Crest of a large char.

The product of the control of the co

○ことできる。す。 いう、217 オナ、シーバスとなるを記述で知れる場合でいる事。、ことのキャン・第18年とフロの哲学は「2.57年をある。」
 申し、マスト・11年の音楽。

D 181 4 + 8

THE STREET STREET

IN THE CONTROL OF THE

- A de id in the Single State を発しるMA A fine A fin

8440	1 RE	PT	E.49	Ęp	199164	2 !
The same of the sa	現代を開発した。 のでは、 は、 は、 は、 は、 は、 は、 は、 は、 は、	**************************************	GE 156 日本 中央 中央 15 年 15 日本 15	千年年度が さいの 古田の 田田	\$ 15 mm 15	Control Control and
Te d	n n n n n		THE THE PARTY OF			##- 148-
中山 教養の教育技術のである。 中山 教養の教育技術の表現のできる。	100 AC	Company of the second			4月1日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日	

The control of the control of the state of the state of the control of the contro

A STATE OF THE STA

2442	9 oc o iz	C ***	19-18	W	100	-4
2018	E :	38	22	1.2		57
214 10	5	20	200	25	60	- 6
713 14	3.	50	- 65	r.	35	- 7
20.1 K		310	121	1.75	-0.9	8
ali b.	23	3.5	235	16	ä	130
36.2	5.		100	200	2.3	To.
20 19	8.1	12	75	- 72	723	- 33
2 L5 D2		73		39		
VIS DI	:6.4	- 33	- 4		177	- 14
30 hr	4.7	12	¥.	讀	<360	**
25. 155		112	1.2	:30	133	Ž,
24. Bit.	7.7	117	45	34	2.44	C.f.
45. IS.		(2.)				
	2.	哥	75	85	12	22
****	W.	-5.	.7-		224	£
8357	DUE: 9	MI Foot	-4	45	121	116
		.6	w S	· ·	P**	2.60
	43					1:
		4.51		4.74	- 154	
15.5	31	3.9		ie:t	170	1 10
25 (1)	4.	45-		iii.		1:
100	57	14		1114	-30	3 1.
	a .	á .		6 M 6 M	16	10
		ŧ.,		14 b :		3.6
44 50	2:	- 34	2.5	¥.7	270	170
			- 71	60	- 25	160
		3.13		0.41	387	11 In
2 1	in a					
# 1	\$1	5.74		C53	647	9.00
# 1	£:	2.7	- 40	6.7	553	9.00
# 1	£:	47	- 40	3	-61	:00
1994	Sec.	4.7	1	11)	161	ŝ
# 1	£:	27	1	6.7	羅 22.	20

まで明確さないできる。関係なった。シェッショフトットが、デザをまり主義権 ジェラス・ロー語がある。チョンを選ぶて記載される。

Box 9039 (019-20) 10-36 - 0.06

811. CZ810 NEG < 11800 NAS.

表的,在一种的中央上层型数据的数据数据的基本类型在2016年来中的中央。196

200 CH4

962" - JE

・利用する大学を持ちられる場合ができません。 ではばる された。別なで生まない。 できままが、関するからはからから、これでは、 ままないままなられた。 必要がから進からいませんでは、からないま は、所に、からないないないは、一般になってきません。これでは、 ままないできない。 というにもない。 とうないというとうないがある。

patricia del Tarriero (m. 1971). Il disconsidera del considera del consi

175 + 6 184

July Charles Address of the Charles Annual Charles

、明は10%に対象を使り10%を一方にクラットを介えません。4からできまして全体を使りている。 は全体のマンタを対象は、多数に関えたも、タローでデオを分析とかった。 タイントスに、取

BOLL OF THE ME AND THE ME THE

grave to act to act to the state of the stat

20	C	45.9			
M 1-				14.9	51
	80.7	416	200	23	474
4.70	ů	63.0		27	Gi
73.4*	2	3/ 1	1341	24 .	- 33
20.00	7.1	301	2311	.53	
54.10		26.7	880	- 53	45 30
			587	35.3	
6. 11	2.5		6.16.1		3
2.3	21		439	- 62	719
		367	866		2.5
. F X	41	401.1			#*
જાર*્ટ	71.544	199	wit.	1.00	F-1
	35.	- 5	題	88	9 (7
9.3			F-	173	8.3
		- 5			
20.3	1 18		!!:		\$10
11.5		- 5	iii.		
211			i.		2.8
2.1	36	- 5	be.		5.75
36. 2	: 19		12	1.21	48.00 cm. 48
10.7	18	- :	12	4.5	3 %
	45			100	14
	Management of the second secon	THE STATE OF THE S	Company of the compan	の 1 年 1 年 1 日 1 日 1 日 1 日 1 日 1 日 1 日 1 日	

 UNIO, Forth Bridge Committee on NI discount March WHEN PERSONS NEW TOLK (A MANUSCRIPT) OF A PARKS (RELEMBERATOR OF A COLOR RELEASED STANDERS making light 100 (5 down or you work to the course 90 pages the transcript of the local disc little factories. .mm. E44 K4 Pasiane (6.122-470 - 50 - 7#1) 101 6. . . . sembered, promote remarks, patentic, and the tarentitarining, / from a page 19. 17. 19.18 EN EXPLORER AL MELINARE, LASTE FACE EL EXPERSISE SE EL ARTICLE A CALLER SOCIETIES (N. C. WILLIAM DANS) municipality, an estimate and replaced a seriously physical and in the late was time to a registrational way the way to be was a more records from the light sector of CONTRACTOR OF SECURITION OF SE CREAN MARROLD SHOT FOR MODERNIAS TRANSPORTAL > TRANSPORPERED COMMENTS

dans insenden mids eine staden in de seine eine geben. Lähinner in Anflichteme insende, diede das des die Diese Diese aussellähligen die ennen in bestichte diese

1.5% 主張明に登ける意を手長しか

8394291 vs.	COSCIE E	S (4)	Street in a sec.
١	\$20.00	6.	
1	A+07911	41	5.40
	499.071	8	-22

マド はんてきれる女士のほど

2 - F	39.69	160	
	SHA	200	Section 1 in 1970
н 2	4.1	194	6.5
0000	nr;	4)	1.2.
R 715	***	13	1.27
y 1.	to?	NK	1.4
717	388	100	1 20
* : > *	×**	(0)	2.30
9200	20%	car	2,150
2220	2:0	th	1.81
525	241	480	.10
7.00	22 -	a Tr	- At.
911.2	190	48	. 11
4 -1. 1	74	tH.	06
4 - 1. *	1/2	777	14
411.	145	/88	i, gr
1101	181	111	1.90
91.11.11	194	6.1	102

AND DESCRIPTION (NAME)

=	VORSE	4.11		1951
	.T.#4	H.,	250	:er 15: **
9.1.1	40	45		59
30.00	•	65		4.11
MILES.		600		6.12
ALC: E		***		1,07
N:-	#	111		
M 2 1:	١.	10		5.5
н ч 👉	٠.	IP.		4.2
MS CE		E1 "		3.33
C 3 H	:32	C 3		LK
HID:	:34	\$1		1.55
H231	155	504		3.22
H 1 15	100	405		2.0
240	197			52
11.14	133	147		N.E.
	Do	40		h es
9 1 1 1	1-1	-178		6.4

-26-

マスケッチ、スーターをおけ、関するがありまりが重要に与りません。 五山原 SECOND CONTRACT FOR SANATE MARKET OF お作い 1・1 ことがはこうない ラッチ 降 せんにん もっかん かっぱ カー かたいしょう (はないに) ニュア・イスの対象は、空間は気には、する方をした BUT THE CLOSE WEIGHT LORD SECTION WITHOUT M. MICHELLANDON AND SELECTION OF THE PROPERTY AND \$28.877 III. Directors of a Newstead and Sanction of

In Control of Land of A State Date to the Print of Land age of 在内容,在2分型的数。 中间型产品的 4分配的 1分配的 15、1000年 15、1000年 2月1日 KING TO COME NO. MO OVER LANGUAGE ME HOSSENSE along this control of the along more established in NUMBER OF STREET

アーマングル・マン会・アルマ学事の行政を1 1900年では40年に 東に関いても NOW ALL AND STREET AND ALL METERS OF A PROPERTY OF THE PROPERT ,我们就能会,我不能是什么理想的国际情况,我的证据是这个"不是"。 **我会** Nation (●) 使くなける者のと引き、智を強さなくしている。 A → そのたま アールルミット・肥い 俊然 はならいといっという。 変性に関するなり、きゃ TIRRESTORES AND MARKETS TO THE SALE A-enal, But Free Lake & Free Heads in Facilities ・1 99年では1月22日の東州監察機関は、26、1月11日での中国が10 all the province of Experience of Property and Control of States AMPLIES MAINT, HE CONTRACTOR PROBLEMS AND THE MAKEN HAVE AND PROBERT OF ANGLES OF STREET OF THE WELL AS MAN APDART CO. COLON, Species - Greenes - Appendix . . . Funt to Fact to to to the maximum to the analysis of 1. The For Abitiffic time that want to the training 表现,更大的工程的证券的基础的工程的,就是国际企业的企业,更可以的**证**

AND AND TO BUILDING THEFT COMES HORSE NO.

300 ic (rither or e) 'n. 614 N 1 . : 140 32 ٠ 34 NIZE 5.78 BILLE e. 2.75 M 5 1 ٠. ., 41. 1. 62 1. 1 8237 2.00 177 22.24 673 ١. 830 . . . B -.5 ... \$2.5 c .41 2333 107 100 1.0 2355 (8) ٠. MAD. DO 1.4 57.65 191 c. r . 13-1

1.3

No. CONTRACTOR AND AND ADDRESS.

and the second BMP B

general Ba

.... Liberak tee.

an indeed	10-10-6-1		
	075	96	:. 1
23	875	-12	: 9
38	94.1	20	4.70
X'	15/4	-10	129
4	Ø-1s	***	1.097
29	* 1	40	* 125
.3	8/5	-52	- P
	2/1	241	276
2:	2.7	-11	- 94-

Bioline Sept 1894 PROPERTY.

表示 大大式(Personal Cont.)								
Str. Fe	45:	7.49	Name of the section	Fr Ind (60%)				
4.	-12	4125	3017	A 111*				
1.5	4.7	4.27	563	4.074				
19	111	81.46	V.	3.173				
1	>**	m 55	50,4%	Car				
-31	:34	2.77	3,75	A žs.				
-12	5-911	: >:	8.7.	4.51				
	796	140	9/>	1.3				

ASSESSMENT AND ADDRESS OF TAXABLE THE P. なのまたではなったちょうですかったも、そい気を上がみます。 サンス 別った。 Administrative with company to the contract of the second contract of the cont in the softening of the contract that the softening W. TO CARDING TO YORK MCARES ULFSCOTT SHEET. Line 1. Whatelers I and seven seathers, profess さら世をどうれる。非常に歩くを表すらなり、たれ、これ時代 かっよりほうか

ремантил меже мусете сопервые дот441 д 銀石 100/00日 (表し出している) したい こうか 大連の第一年、中央リカ Book of Olderiday, Primary type (BVE), (Vfor) t to program with the second control of the control o 《中·斯克特斯·西斯特登研究的特别的自己性况不及证据的。 1. 4. 4. 1. 1. ・ [つこ つっき] さく。月のかっとはいづもと 12 % 環境のからの目的であ る。そのでは称かは経りしいで真正で、1、『月紀の水の英小の一種模様)。み ことがよりもかないでも、トルトドアの通じた、シップを作っておりの人かられた READERLESS 1998 148 14時になり、木戸門のサック様と 、自治基準で、収益 4 のようを構造し、表 24 ながらでいた。(1977年)

Last Europe Ladorday agraphed Control Pallet 11、前針では1甲の対抗の食用洗液であり、本気切が下れ、用力が降した。。 生活ないとは、これを利力な、ハローラを記せ (後ょう) に、ひきょうに成る人 A RESTRICTION OF A SHOPLE

Johnson - Salfield Rolls for beday 12 - 29 This is not TO SHE SECTION (MISSINGLESS, TOTAL BOOK SET BIRLDON CO. GAMES STORY OF SUREST NUMBER OF RESTAULT A ツーバンファンでもようないる。これにはく、 現ればして、中央中では、こ、・ ALL COMMERCIAL CONTRACTORS AND AND ADDRESSED BLOCK . - CARBASI. - FERRETISMS - 100 Medical CROSS. PAG 4.64、14、水では、水水、水等とで整を減し、4.0。2.44は、54人以及る KIER BY TROUBER AS HOW FOR ARE DOWNERS THE 9年、は110年、1997年の特性の位にの内容のようには1991年になって、1 まれた。 フェルーをこうに、その人のほうないは中国は大力権は、アルカリア CONTINUE DE COMPANY SONS CAMPORATIONS PA Contract the Contract Contract of the santa harres.

CHECK TORRESTOR FOR MANY MET PROPERTY CO. SINNERSON OFFICE AND ASSESSMENT OF THE PROPERTY OF THE PROPERT TOWN BOOM BOTH OF PRINTS, FR SECRED.

TOTAL HEAR OF PRINTS. ASSESSED FOR SECRED.

SO ON DE SECRED OF CONTROL FOR SECRED.

VOLUME OF SECRED.

TOWN OF SECRED.

・作用・機関した。これで見つかいを行びているできると表示されていました。 を使用されている。・・・ではあり、水は、ままではいるがあるが可し、水道で ・・水道とは、は、は、、・・・・はずに使わせないは、自身がありになっていませます。 またっていないできない。これでは、まなでは、できないできませんことができます。

nur Marin - Francis and analysis Files of Service - in night gag and frage to the translation we are interested ステム・ドングラックを終わるいた。 有点のいい はなつに 気むり付け ことうい digital group on wyreigh with my dynamical payment to be CHARGE RECEIVED A SOMEWOOD BUILDINGS CHARGE SOMEN COLOR STATE AND CLASS OF SHIP AND からがまかな た なまとればし かりないものをする。 もっ・フタイル・オナ・ ポンマ・・メのひついっこうも、今かちょきこの歌のユエックとはうさいない作 HERE EXPONENTS ARE AND ALL WAS IMPOUNDED FOR SITE 表,一切,在主动中心的两种性,中发生运输工程的,以后有两位性主题**图**类为 1 しいしなもない、飲まった有事をお願い、及びい気はためのできたさいまる。 町、見か・1フェ・ー・カーボングミ・シャン32 ミヤンネシャンマッツを2: 我走上去,我们是伊罗尔特和特别的特别的特别人们是这个人的"我,那些这些 ANTHE WHALE HE SHE SUBJECTED STATES STISSON BOOKS OF WORDS OF SUPERIOR STATES SANDLING ・を告めらかから こくどうく かいてき 乗ったる コディカイン 大田 イン学会 No. 324 v-00-- 735 CARAVAT ATAZ.

THE SECTION OF THE PROPERTY OF THE SECTION OF THE S

このできる。よのからも、からから、ようできますを表示します。このできるよう。このではない。よいないとのできる時期、時後にはお客を終えられるからみらせるがあるという。

主动 中国大大规范的研究,这种研究中央								
1.8	#	::::7*	4262	wit 4 glass				
112	STREET	U sat-	Carte	3-04c				
1124 1414	3.50 (\$20.553)							
301 F.C. (4.4	2397.1412	A 198	196	1.40				
	i va							
$\kappa \kappa' = \kappa$	24	i) iin-	e éste	: 24				
164	l							
1 15 4 4 4 7	157 (37)0	M dee-						
115 5 %								
$\gamma = \gamma \gamma^*$	100/01/07/09	·n :(p):	\$ 10%					
5.44	l							
91524 76	B R1501 100	¥ 60	\$ 70					
1157.23	RESULTED	Y 540	3 4					
100.7	1012 584 439	4-74	1-4-					
	KINDO OF							

and the control of th

CONTROL . . A SHALL BY MICH. THEN BUILDING

本語を表現されている事を記録して、大学の大学のではない。それを では、その大学のを見ない。これでは、それでは、メイン、それをは はない、チャルをからないでは、メイン、というない。 はない、チャルをからない。まれまたは、これは、Marking では、 はない、チャル・エングというという。まれまたは、これは、Marking では、

Many pagents facilities and a second at the institute of the control page of the contr

から1.万数3.803 (Lの存储者) いちょまりまれないる。

Transferred (1966) Biological Bullius, John Biological Bullius, John Biological Bullius, John Biological Bullius, John Biological Bi



Account of the Control of the Contro

. r	c.seeps44			and the same			
		53			rss		
	max.	1761	è	150.00	Ψ2.	:4,	
Х3	1	393			æέ		
> 1		err			:et		
94.	-4	24	. 41	4.5	:8:	1.2	
Vall 1		-71	-04	4 -	121	1.7	
90.27		3.4	440	411	:42	5.17	
79.1	100	111	.54	417	254	4	
A 1 : .	49	ь.	.12	1	121	2.17	
7.00	į v	·Z ·	2,	441	:37	7.7	
49.4	1.00	7.	5.15	4.1	121		
72:1	1	5.4	1.0	4.0	375	* **	

	の するていものソネッド音をマル	2 10 2 10	
# c7	40 YM, 8 4	Phot	r
746.		147	14.
13	C+1-007-1-046	Yes	щ.
и	to control exter	~A	
1.	Kee 200 (1994) [1971]	÷06-	1. 4
**	K-44/00100017/07/09/0	30	1.20
12	32/2012/02/2017 P	: 54	1.5
12	a milikatingsiri mangriga	C+	C.P.

			σl.				
3 4	tament places.			Missi sa mise cer			
		1551		i	F-12		
	9969	973	di	#* BM	*5	T.	
7.2		577			721	_	
23		211			:*		
7.46		. 43	1.5	574	***	5.0	
200	58	237	2.9	18	- 7	10%	
281.	417	160	2 42		***	14 1	
400 %	e.	116	2.5	*a.	46		
4 - 11	. 15"	417	5.5	-16	.rk	2.0	
M 4 5 1		70.4	- 4	48"	435	5.7	
H2 /2	,	4.7	1.6	do:	182	1.5	
H2.4	· .	455	2.66	4-2	477	1.46	

2 r	account account			SECTION 401 2 (2002) 220		
		Lou			MIT	
	-200e-	V	d.	F 49+	***	,2
7 B	Τ'	2/4			101	
7 -	1	12			517	
1917	167	244	4.0	2.1	-11	5 4
9 /	1 401	163	1.41	-41	- 61	5.7
1251	-#1	40	1	400	1.7	5.15
05.34	1.03	.31	21	-64	113	1.86
42 -			E 53	-61	5" -	
4450	250	794	1.1	1.1	: 40	6.5
4000	.3)	No.	1.4	78	19	1.3
4264	90		5.65	151	:45	1.16

A STATE OF THE CONTROL OF THE CONTRO

B. Birlide

19 (1911年)、1970年中、第1の代表の大小ではいる数の光光の経過であることを THE REPORT OF THE PARTY OF STREET STATE OF HER TERROTTERENCE ERRORS, FEMAL HER

THE CORP. AND THE STANDARD CORP., MICHAEL P.

CONTRACTOR OF COMMENTS AND CONTRACTOR OF STREET DATEMPT AND AND CHAPTER OF AND CHAPTER AND CONTRACTOR NOT CONTRACTOR OF THE CONTRACTOR OF T 世界によって、上別をおいて改みない。 こうない 二金げの円分のをいめたける THE RESIDENCE OF THE BOOK CO. C. THE SEPTEMBER MEDICAL C Profession of problems one, we combined a war out year. A LONG TENT STAR MERCAL CONTRACTOR STARTS App. 1 Apr. Prairies of appearance, dead As Contain, Statistics re- to so so de Cobent える。例は、ログストマンはなり ちゃり 15年1日に、江東の江東の田内の会にた TANGERS TO A CHARGE START OF ACCURATION FOR あたたい さいまう アットラット セスキング・デスト ここ 製造体 いったいがちびゅ

CAPA-DES

organización de caracidos.

Reprised to the Polyago and the Control of the 成(19)的 2.数 2.2.2.2.2.3量 5.3.3.3。

なないがら、山田 シームのはちゃっからに観点のはっそのからなる。 オータは * 1. 1800年 を基をしたい。基の、1817年91、東海の春秋、泉の人の野味 P.はくち、、P. (11) アリコー 200mほと C.ターマング・4.7 C.春む、今夜9 カースストットないはあ、マストの紹介を開始しまってもで、これに不可能を含む。 PROPERTY AND MARKET AND ARREST ARREST

D 41 - 12 West of a few charter and

109 E

, $\frac{(n+k)^2(n+k)^2}{n} \leq n^{-k}$, where $n \in \mathbb{N}$ and the constant of the second AND PROPERTY OF THE PROPERTY OF THE

BEN THE TYPICAL PROPERTY OF PROPERTY. Januaria (1985年) 1982年 - アルス・マインディスティック (1985年) 2017年 STATESTIC STATES

ルグランティミックでは近16点を変われてた**か**−1気候を発表を設定した。 第二 Value in the life of the transport of the state of the st **はた森林、水利自力をは至い至れて基度できょうない。 はなるまでもいない。** おきなつきなお用させみに、当を受けるるようがながない しょうていかー tour saying, saying as subsequencement sought, a

おとなってものはないのではかったでも1つ一般に変更が姿勢があっただ。 N1 405 1

nervice. 3、1930年、6年95×6万分でありませばする。 5数金を行い付表 BATHRALIANA, F14. - . 120 NEVER DISARIA CHES <u> Name and State of the Alberta of the State</u> サンドの中ではといるとかすってとかが「白癬とす」 ふくきょうはていている

COLAR SENT. 1. Discounds by an analysis of the AND RESTREET OF THE PROPERTY OF THE PARTY SERVICE. Action to the state of the stat

 \underline{x} . But to out our state that the (x_1,x_2) -contact of the course of TENSORS CONTRACTA GRANTS FROM SERVICE THE RESIDENCE

・ ではており おみき カメンバタ これもコード マグラミバターディ

Table 1 alt entre with his expension of ex-

area in change are in a State of ea ・15年 日、 15 マロンターの発展について 3.7で目 2 株分替前間にお着できる

さら、彼い ままから、これらい、点をおかる いい気は感覚を思う中です。 マネ - アイスソウト海豚医療を中央の、生産ないうわれても、ターオイラント、カイ oggenterialist in the about a late to the black of CODY NO. SE MANAGEMENT SHED A SINGLE CONTRACTOR BE A DOCUMENT OF STREET CAROLOGICAL SERVICE undire days, the in this business our trick a line イン・ボール・マ製造を構造すなが、これにおってい、オーダウをは、エーテス APRING CAT CONTRACTORS TO STATE OF 254212544

- 利益ではいました。 一気がく 元の名で名で記さればきを行わる。ような、大・な quignament indices of tight uncertain, but 2個技術の表現を含む (11)のでも、上の表の無限でいてことがは何かれている

Control of the street of the control of the street もっくと Forthwest sattle composition からしゃーからいる。 きながら

ABSCARACTERARIZABLES AND ATTACAMENTAL SAND constitution aligned as some as

Numerous appropriate of the property of the company ○ ことはあるようなので、コニュー・シストはそればなどのあるサイトのできる。 1.我們は何かはは、ことも知るとがフェインと大力を終しる発行しるとも知る

(14) 気軽はなく、シャス大大に関われば設定を通じて設定がなり、シのから And Million of Charles I which had a new York and Annual Property signapolita minimi main, pipalanda polanda, dici.

ALCOHOL: A LARGO HIS SERVICE PROPERTY OF A 150 CHES FOR DATE たっぱっかんマロン と ドイル おもりゅうかい アチュカア ガタトル・スカイ スープルミスとは大下の、カヤル門機を選ぶ数位数でするが用す

- 女女子が、マンコル人のことというのおおまだ。見ていただという。 、ペーペーでは、も何にも地方を数には、たっからを行っ、となるではなった。

表型として、100元階級、10個型(10周2円達を30m1971)11日本中の sendamentale make.

THAT IS USE COMMUNICATED AND A PROPERTY 1. Detractions of a section of a projection W 4523

Early addition (SEL) at NEW SHARE IN A SE des Colles ADES -

・ 表のでも、ことが変化してきますージをプラスを含まる場合であるもので、 .259443349

vertice experiences of analysis community ストを禁止しているという。 (はなから) (後さららりはない・しょ) (はない・) 1.61 でや数大変では対象性を支援するこののもでも付着的(カラ デュリを合う)

立一二ちょう こ 中に分数 2.2 配理することは自然的でした。と一種なおのと A ... 13 C. WHITCH THE THEFT CONTROL IN THE **も食の水のは下傷したしいニッカー・・ 考え料**

a persiation of the section of a Sabban-B 1142, 74228590 #211/4, 21 250 1x, \$2/10 SID RESPONDED TO DESCRIPTION OF STREET RESERVED. pr 光原性では、メデストン、ファット、アーフィン、インステー・・ストラル Recompanies of the Control of the Control of the CHARLES TO CARREST AND SERVICE AND SECURITY OF SECURIT くうさんもことまれたときる。私人でする代表の二十年には一直立て。

a marian progesti infanti met men autokilluatuaka SEPTEMBERS CONTRACTOR <u>は、1.4 名と、</u> が全体としたがも、他のできた。一般は、1.6 後によりという

- PARTER OF BUILDING ATTACKS OF STATE O Contract of Appendiculations of Charles and the rest of the and appropriate the good, U. D. O. CARTADEFONDERSTELL AND HICKOR

· - - 8/% 1、アンストヤーはならなみをなった(、こまもハバーを含める味)。 人名森

THE DOUGLESSIES WEST ESSENCES AND ADDRESS TARREST THE CARL WAY 在の最後間になって、 おは、しゅうかってきるが、ことをおしまったったが、土

greger and analysis and property of the great of the section \$45.200 #0.40 to \$1.70 ft or 3.46 STORES PROTEINS VAL.

Tage at \$1000 \$1500 a feet, and some firm

governous, desiration in the second period of a <u>さんかが</u>の数数を引き、基本規制と、基準のキャウ・サービの中

THE RESEARCH ASSESSMENT OF THE PROPERTY OF THE PROPERTY OF All references and the state of the property of the state description of Come compute, abbrevial great - 400 イスニキュランの過ぎ来、この、ジェラント こじ マンジ COME TO A PROPERTY WAS A STREET OF STREET

OF A SALE SEALS LITTLE PARKETS loads started the Proceedings to

と、マルンでも、レジェニ中のメード、アン・ダス・ダーを飲むでは、ませずり Consultable Socialism and Street and Street

to the training and the second section in のことでもから利用をもつにより、よいとは1、数1 またのは存在を含むし 0.0044 per = 0.0000 + 0.00000 + 0.0000 + 0.0000 + 0.0000 + 0.0000 + 0.0000 + 0.0000 + 0.000IL TO A ID- THE BALLON S. CALL MANE the William Property of the Bally

OL OWNER CO., A LIZE CARCO $\operatorname{ker}(V) \otimes \operatorname{L}_{\operatorname{ad}} S = |V| = \operatorname{dist}(H_{\operatorname{ad}}) - \operatorname{VisEx}(H_{\operatorname{ad}} \times 1)$

4、一点点:4束をつく 49カースングレックションではある (*) できかる。 DEPONENTS OF THE PROPERTY OF FT HERVIS A SERVICE BURNISSE BUTTERSHOP FOR THE a new contribution (e.g., to go empressituation), the Cartala Contract Cont 29 - 20 fe - 1/2 1 5 7 1 5 2 5 2 1 2 5 1 2 2 1 1 1 5 4 4 5 Of the August Agendance is the Colon.

OF REPORTS OF LIGHT SALES. market of sales of the 1990 and the first of

A COURT AND COMPANY OF CHARLEST PROPERTY PROPERTY.

さまずに作り<u>という。これでは、1月間で</u>ようか、マールを扱っ

A CONTRACTOR DESCRIPTION OF THE PROPERTY OF TH or hanger on an every matrix of the white the event of the even of 一根はスペリー・財命 ちょうりゅうけん を<u>してまる。様</u>(セストゲー級の料金 (1) Pp. URD R #9569-2, 2 (#1 ~ 10) CONTRACTORS CONTRACTORS Settle and a Rose two out size of a

<u>also la sinta</u> e so al ele das e<u>n char</u>a e son estra com a con a con a gig しない、カイトル、多いたけながらますと、カーペイン。 (2) 我想中的人类对自己的文文是的数据的目录。其一大学的人等意思的数据。 (中の) ぬしたら、最大なの、作品のものは、マーボンス

is the legit cases, the travelse the overte deligio il vono experi in il monta esterme establica dalla man, 7, 7004 - Ob. 7, 721 c month

Children in a 47 for Edition And Edition of the STOLENS WHILE I DEBUT TARKET.

participant mesh kings i eta kiprikisi: といったようの表現では 2011年で記し得るとのデーディアをディン マクロ与から

J. Backs for the chargement accommodes condet attion visited A STREET HERST REST CREEKENING CONTROL TO A からなというに森田俊<u>して祖</u>かった私が、御に記念で<u>すられ、こ、後名在は</u>代表

tist i verti saedatt aetsets al persa.

so, so historial professional establishment in the Public Confession $\mathcal{E}(x_{\rm sp}) \in \mathcal{E}(x_{\rm sp}) \subseteq \mathbb{R}^{n \times n} \otimes_{\mathbb{R}^{n}} \mathbb{E}(x_{\rm sp}) \subseteq \mathbb{R}^{n \times n} \otimes_{\mathbb{R}^{n}} \mathbb{E}(x_{\rm sp})$



